

ÜBER CARBONYLMETALLVERBINDUNGEN
MIT HETEROAROMATISCHEN σ -DONOR -
LIGANDEN

Johann Christian Weis

1972

ÜBER CARBONYLMETALLVERBINDUNGEN MIT HETEROAROMATISCHEN
 σ -DONORLIGANDEN

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Johann Christian Weis

1972



1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Februar 1972

Meiner Mutter in Dankbarkeit
Meinem Vater zum Gedenken

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
Januar 1970 bis November 1971 im Institut für
Anorganische Chemie der Universität München
unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Beck
durchgeführt. Meinem Lehrer sei an dieser Stelle
für viele Anregungen, sein ständiges Interesse
und seinen freundschaftlichen Rat aufrichtig
gedankt.

	Seite
Einleitung	9
A. CARBONYLMETALLKOMPLEXE MIT AROMATISCHEN, FÜNFGLIEDRIGEN STICKSTOFFHETEROCYCLLEN	12
I. Neutrale Derivate von Metallhexacarbonylen der VI. Nebengruppe	12
1. Umsetzungen von Wolframhexacarbonyl mit Pyrrol und 2.5-Dimethylpyrrol	12
2. Imidazol- und Pyrazolpentacarbonylwolfram (Darstellung, IR- und ^1H -NMR-Spektren)	14
3. Umsetzungen von Wolframhexacarbonyl mit 1.2.4-Triazol und Tetrazol	18
4. 5-Phenyl-tetrazol-pentacarbonylchrom (Darstellung und IR-Spektrum)	18
II. Carbonylmetallate(O) von Chrom, Molybdän und Wolfram	19
1. Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) mit Pyrazolylnatrium	19
1.1. Diskussion der IR- und ^1H -NMR-Spektren	19
1.2. Reaktion von Imidazolynatrium mit $\text{M}(\text{CO})_6$	21
2. Reaktion von $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit 5-substituierten Tetrazolylnatrium-Anionen RCN_4^- ($\text{R}=\text{CF}_3, \text{CH}_3\text{S}$)	22
2.1. Diskussion der ^{19}F -, ^1H -NMR- und IR-Spektren	24
2.2. Umsetzung von Tetraphenylarsonium-5-trifluor-methyl-tetrazolylnatrium-pentacarbonylmolybdat(O) mit org. Alkylierungsmitteln	27
III. Tetrazolylnatrium-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)	28
1. Darstellung der Tetrazolylnatriumkomplexe $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{COIr}(\text{RCN}_4)$ ($\text{R}=\text{CF}_3, \text{CH}_3$)	28
1.1. Cycloaddition von RCN ($\text{R}=\text{CF}_3, \text{CH}_3$) an $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{COIrN}_3$	28
1.2. Nucleophile Austauschreaktion mit RCN_4^- ($\text{R}=\text{CF}_3, \text{CH}_3$) an $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{COIrCl}$	28
2. Diskussion der ^{19}F -, ^1H -, ^{31}P -NMR- und IR-Spektren	28
3. Reaktion der Tetrazolylnatriumkomplexe mit HCl	31
4. Umsetzung von Methylisonitril mit $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{IrCON}_3$	32

B. CARBONYLMETALLKOMPLEXE VON METALLEN DER VI. NEBENGRUPPE MIT AMBIVALENTEN AZOLEN	34
Einleitung	34
I. 2H-Benzazol-Carbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)	35
1. Darstellung der Benzazolpentacarbonylverbindungen mit Benzimidazol, Benzoxazol, Benzthiazol und Benzselenazol	35
2. ^{14}N - und ^1H -NMR-Spektren	
2.1. der freien 2H-Benzazole	36
2.2. der komplexgebundenen 2H-Benzazole	39
3. IR-Spektren und Dipolmomentbestimmungen	41
4. Darstellung und IR-Spektren der Bis(Benzazol)- molybdäntetracarbonyle mit Benzoxazol, Benz- thiazol und Benzselenazol	44
II. 2Methyl-Benzazol-Carbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)	46
1. Darstellung der Benzazolpentacarbonylverbindungen mit 2Methyl-Benzoxazol, 2Methyl-Benzthiazol und 2Methyl-Benzselenazol	46
2. Diskussion der ^{14}N -, ^1H -NMR- und IR-Spektren	47
III. Isothiazol- und Benzisoxazol-Carbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)	53
1. Isothiazolpentacarbonylverbindungen von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)	53
1.1. Darstellung der Komplexe	53
1.2. Diskussion der ^{14}N -, ^1H -NMR- und IR-Spektren	53
2. 1.2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram	57
2.1. Spektroskopische Daten (^{14}N -, ^1H -NMR) des freien Liganden und Darstellung des Komplexes	57
2.2. Diskussion der ^{14}N -, ^1H -NMR- und IR-Spektren	57

	Seite
C. EXPERIMENTELLER TEIL	59
Allgemeine Vorbemerkungen	59
I. Neutrale Pentacarbonylkomplexe mit aromatischen, fünfgliedrigen Stickstoffheterocyclen	61
1. Umsetzungen von $W(CO)_5THF$ mit Pyrrol und 2.5-Dimethylpyrrol	61
2. Imidazolpentacarbonylwolfram	62
3. Pyrazolpentacarbonylwolfram	62
4. Umsetzungen von $W(CO)_5THF$ mit 1.2.4-Triazol und Tetrazol	62
5. 5Phenyl-tetrazol-pentacarbonylchrom	63
II. Anionische Carbonylmetallkomplexe mit aromatischen, fünfgliedrigen Stickstoffheterocyclen	64
1. Tetraphenylarsonium-pyrazolyl-tetracarbonylmolybdat(0) und -wolframat(0)	64
2. Tetraphenylarsonium-imidazolyl-tetracarbonylwolframat(0)	65
3. Tetraphenylarsonium-5trifluormethyltetrazolyl-pentacarbonyl-chromat(0), -molybdat(0) und -wolframat(0)	65
3.1. Cycloaddition von Trifluoracetonitril an Tetraphenylarsonium-azido-pentacarbonylwolframat(0)	66
3.2. Umsetzungen von Tetraphenylarsonium-5trifluormethyl-tetrazolyl-pentacarbonylmolybdat(0) mit org. Alkylierungsmitteln	67
4. Tetraphenylarsonium-5methylmercapto-tetrazolyl-pentacarbonyl-chromat(0) und -wolframat(0)	68
III. Tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)	69
1. 5Methyl- bzw. 5Trifluormethyl-tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)	69
1.1. Darstellung über Cycloaddition von RCN ($R=CH_3, CF_3$) an $[P(C_6H_5)_3]_2COIrN_3$	69
1.2. Darstellung über nucleophile Austauschreaktion mit $Na(RCN)_4$ ($R=CH_3, CF_3$) an $[P(C_6H_5)_3]_2COIrCl$	70

	Seite
2. Umsetzung von Tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)- carbonyl-iridium(I) mit Chlorwasserstoff	71
3. Umsetzung von Tetrazolyl- bzw. Azido-bis(triphenyl- phosphin)-carbonyl-iridium(I) mit Methylisonitril	71
IV. 2H-Benzazol-Carbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)	72
1. Pentacarbonylverbindungen mit	
1.1. Benzimidazol	72
1.2. Benzoxazol	73
1.3. Benzthiazol	74
1.4. Benzselenazol	75
2. Bis(2H-Benzazol)tetracarbonylmolybdänkomplexe $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{NX})_2$ (X=O, S, Se)	76
V. 2Methyl-Benzazol-Pentacarbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)	77
1. 2Methyl-Benzoxazolkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NO})$ (M=Cr, Mo, W)	77
2. 2Methyl-Benzthiazolkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NS})$ (M=Cr, W)	78
3. 2Methyl-Benzselenazolkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5(\text{C}_8\text{H}_7\text{NSe})$ (M=Cr, W)	79
VI. Isothiazol- und Benzisoxazol-Pentacarbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)	80
1. Isothiazolkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$ (M=Cr, Mo, W)	80
2. 1.2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram	81
D. ZUSAMMENFASSUNG	82

EINLEITUNG

Viele Heterocyclen stehen auf Grund ihrer pharmakologischen Wirksamkeit in der präparativen pharmazeutischen Chemie seit jeher im Brennpunkt des Interesses. Um die Breite des Wirkungsspektrums der Heterocyclen nur anzudeuten, seien einige Beispiele genannt¹⁾. Phenothiazinverbindungen wirken je nach Art der Alkylierung am N-Atom als Antihistaminica bzw. als Neuroleptica, Pyrazolon- und Chinolinderivate als Analgetica und Antipyretica. Nicotinsäurederivate und die sympathicolytisch wirksamen Imidazoline als blutdrucksenkende Pharmaka sowie Pentamethylenetetrazol als zentrales Analepticum sind weitere Beispiele für die pharmakologische Wirksamkeit relativ einfach gebauter Heterocyclen.

In komplexchemischer Hinsicht kam den Heterocyclen im Vergleich zur Pharmazie lange Zeit eine bescheidene Rolle zu. Metallkomplexe mit Porphyrinen²⁾³⁾, Phtalocyaninen⁴⁾⁵⁾, Corrinen (Cobalaminen)⁶⁾ und anderen Makrocyclen⁷⁾ wurden eingehend untersucht. Aber auch hier standen vorwiegend biochemische Aspekte im Vordergrund, da diesen Metallkomplexen eine große Bedeutung für den Ablauf grundlegender biologischer Stoffwechselvorgänge zukommt.

-
- 1) G.Wagner und H.Kühmstedt, Pharmazeutische Chemie, Akademie Verlag Berlin (1970)
 - 2) K.Treibs, Liebig's Ann. Chem., 728 (1969) 115
 - 3) J.E.Falk, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier Amsterdam (1964)
 - 4) A.Linstead, Ber. dtsch. chem. Ges., 72A (1939) 93
 - 5) R.Taube, Z.chem., 6 (1966) 8
 - 6) G.N.Schrauzer und E.Deutsch, J.Amer.chem.Soc., 91 (1969) 3341
 - 7) D.H.Busch, Helv.chim.Acta, Fasc.extraord. 1967, 174

Seit einigen Jahren beanspruchen nun Komplexe mit heterocyclischen Liganden auch erhebliches bindungstheoretisches Interesse. Während π -Komplexe mit Bindung aller Ringatome an ein Übergangsmetall bisher nur von den heteroaromatischen Ringsystemen Thiophen⁸⁾ mit den Isologen Selenophen⁹⁾ und Tellurophen¹⁰⁾, Picolin¹¹⁾, Phosphorin¹²⁾, Pyrrol¹³⁾¹⁴⁾, Hydridoborinat-Ion¹⁵⁾ und Borazol¹⁶⁾ bekannt sind, ist die Zahl der Komplexe mit σ -gebundenen Heterocyclen in der letzten Zeit beinahe explosionsartig angewachsen. In der Mehrzahl handelt es sich dabei um Komplexe mit Übergangsmetallkationen. Metall(0)-Komplexe mit σ -gebundenen Heterocyclen sind u.a. vom Morpholin, Piperazin, Pyrrolidin¹⁷⁾, Phosphol¹⁸⁾, Pyridin¹⁹⁾²⁰⁾ und Triazin²¹⁾ bekannt. Kürzlich berichtete F.Seel²²⁾ über Umsetzungen von Metallcarbonylderivaten mit verschiedenen Stickstoffheterocyclen.

- 8) E.O.Fischer und K.Öfele, Chem.Ber., 91(1958)2395
- 9) K.Öfele, Chem.Ber., 99(1966)1732
- 10) K.Öfele und E.Dotzauer, in Vorbereitung
- 11) E.O.Fischer und K.Öfele, Chem.Ber., 93(1960)1156
- 12) J.Deberitz und H.Nöth, Chem.Ber., 103(1970)2541
- 13) K.K.Joshi und P.L.Pauson, Proc.chem.Soc., (1962)326
- 14) K.Öfele und E.Dotzauer, J.Organometal.Chem., 30(1971)211
- 15) G.E.Herberich, G.Greiß und H.F.Heil, Angew.Chem., 82(1970)838; Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 6(1967)988
- 16) H.Werner, R.Prinz und E.Deckelmann, Chem.Ber., 102(1969)95
- 17) G.W.A.Fowles und D.K.Jenkins, Inorg.Chem., 3(1964)257
- 18) R.C.Cookson, G.W.A.Fowles und D.K.Jenkins, J.Chem.Soc.(London), (1965)6406
- 19) C.S.Kraihanzel und F.A.Cotton, Inorg.Chem., 2(1963)533
- 20) W.Strohmeier, Angew.Chem., 76(1964)873
- 21) R.B.King, J.Amer.Chem.Soc., 85(1963)1922
- 22) a) F.Seel und V.Sperber, Angew.Chem., 80(1968)38; Angew.Chem. Int.Ed.Engl., 7(1968)70
b) F.Seel und V.Sperber, J.Organometal.Chem., 14(1968)405
c) F.Seel und J.Rodrian, J.Organometal.Chem., 16(1969)479

In dieser Arbeit wird das σ -Donor-Verhalten von fünfgliedrigen, aromatischen Heterocyclen bzw. deren benzokondensierten Derivaten gegenüber Metallen in niedrigen Oxydationsstufen (0,+1) untersucht. Im ersten Abschnitt werden reine Stickstoffheterocyclen, im zweiten Azole mit zwei verschiedenen Heteroatomen behandelt.

A. CARBONYLMETALLKOMPLEXE MIT AROMATISCHEN FÜNFGLIEDRIGEN STICKSTOFFHETEROCYCLLEN

1. Neutrale Derivate von Metallhexacarbonylen der VI.Nebengruppe

Vom Pyrrol und seinen Abkömmlingen sind eine Reihe von Metallkomplexen bekannt, in denen der Heterocyclus an das Metall σ - oder π -gebunden ist. Während in den bisher bekannten π -Komplexen der Pyrroliligand als Pyrrolyl-Anion wie im $(C_4H_4N)Mn(CO)_3$ ²³⁾²⁴⁾ und $(C_5H_5)Fe(C_4H_4N)$ ²³⁾²⁵⁾ gebunden oder Bestandteil eines kationischen Komplexes wie $[(C_4H_4NCH_3)_2Fe]^{2+}$ ^{22b)} ist, berichteten kürzlich K.Öfele und E.Dotzauer über $Cr(CO)_3$ - π -Komplexe des neutralen Pyrrols und einiger N-substituierter Derivate¹⁴⁾. In den bisher bekannten σ -Komplexen des Pyrrols ist der Heterocyclus ausschließlich²⁶⁾ als Pyrrolyl-Anion gebunden wie z.B. in den Pyrrolyl-Verbindungen von Chrom²⁷⁾, Nickel²⁸⁾²⁹⁾, Titan²⁸⁾³⁰⁾³¹⁾ und im $C_5H_5Fe(CO)_2$ - σ - C_4H_4N ³²⁾. Auch in den Chelatkomplexen des 2-Amino-methylpyrrols mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen liegt ein σ -Pyrrolylkomplex vor³³⁾.

-
- 23) K.K.Joshi, P.L.Pauson, A.R.Qazi, W.H.Stubbs, J.Organometal. Chem., 1(1964)471
 - 24) R.B.King und A.Efraty, J.Organometal.Chem., 20(1969)264
 - 25) R.B.King und M.B.Bisnette, Inorg.Chem., 3(1964)796
 - 26) Vom Pyrrol sind Additionsverbindungen des Typs $VOCl_4 \cdot Pyrrol$ und $[W(Pyrrol)_5Br_3]Br_2$ bekannt: D.Cozzi und S.Cecconi, Ricerca Sci., 23(1953)609; S.Prasad und R.Swarup, Compt.Rend., 259(1964)3575
 - 27) D.Tille, Z.Naturforsch., 21b(1966)1239
 - 28) D.Tille, Z.Naturforsch., 25b(1970)1358
 - 29) E.Wenschuh und G.Mehner, Zeitschrift für Chemie, 10Jg.(1970)73
 - 30) D.C.Bradley und K.J.Chivers, J.chem.Soc.(A), (1968)1967
 - 31) K.Issleib und G.Bätz, Z.anorg.allg.Chem., 369(1969)83
 - 32) P.L.Pauson und A.R.Qazi, J.Organometal.Chem., 7(1967)321
 - 33) H.Henning und R.Däute, Z.Chem., 9(1969)275

Versuche im Rahmen dieser Arbeit einen stabilen $W(CO)_5$ - σ -Komplex des neutralen Pyrrols durch Ligandenaustauschreaktion am $W(CO)_5THF^{34)}$ - bzw. $W(CO)_5FSDN^{35)}$ -Komplex darzustellen, blieben erfolglos (THF=Tetrahydrofuran; FSDN=Fumarsäuredinitril). Ein Ligandenaustausch am $W(CO)_5THF$ durch Pyrrol konnte zwar IR-spektroskopisch in Lösung beobachtet werden (vgl. Tabelle 1); die Isolierung des Komplexes scheiterte jedoch wie bei den Analoga mit Furan und Thiophen³⁶⁾ an dessen thermischer Unbeständigkeit. Für die thermisch labile Metall-N-Bindung ist vermutlich die Einbeziehung des freien Elektronenpaares am Ringstickstoffatom in das aromatische 6π -System³⁷⁾ verantwortlich und damit eine π -Bindung bevorzugt. So wird Pyrrol am α -ständigen Kohlenstoffatom und nicht am Stickstoffatom protoniert³⁸⁾. Erwartungen, daß durch den positiven induktiven Effekt der Methylgruppen in 2.5Dimethylpyrrol die Metall-Stickstoff-Bindung stabilisiert würde, erfüllten sich nicht. 2.5Dimethylpyrrolpentacarbonylwolfram konnte nur in Lösung nachgewiesen werden (vgl. Tabelle 1).

34) W.Strohmeier und F.J.Müller, Chem.Ber., 102(1969)3608

35) Vgl. E.O.Fischer, W.Bathekt und J.Müller, Chem.Ber., 103(1970) 1815

36) I.W.Stolz, H.Haas und R.K.Sheline, J.Amer.Chem.Soc., 87(1965)716

37) J.A.Elvidge, Chem.Comm., (1965)160

38) Y.Chiang und E.B.Whipple, J.Amer.Chem.Soc., 85(1963)2763

Vom neutralen Imidazol und dem strukturisomeren Pyrazol wurde in den vergangenen Jahren eine Vielzahl von Komplexen mit Übergangsmetallkationen beschrieben³⁹⁻⁴⁵). Es handelt sich hierbei um Addukte MX_nL_m bzw. um Solvate $M(L)_m^{n+}(X)_n^{-}$ (L=Pyrazol bzw. Imidazol; X=Halogen, NO_3 , BF_4 , ClO_4 , CNS). Durch Ligandenaustauschreaktion am $W(CO)_5$ THF-Komplex konnten von diesen Azolen auch in Substanz faßbare Pentacarbonylderivate erhalten werden:



(L = Imidazol, Pyrazol)

Die gelben Imidazol- bzw. Pyrazolpentacarbonylverbindungen lösen sich gut in polaren organischen Solventien wie Aceton, Chloroform. In unpolaren Solventien sind sie unlöslich. Die Lösungen der Komplexe sind oxydationsempfindlich, während die Festsubstanzen an Luft längere Zeit stabil sind. Pyrazolpentacarbonylwolfram ist schwach lichtempfindlich. Im freien Imidazol⁴⁶) wie auch im freien Pyrazol⁴⁷) verursachen starke intermolekulare Wasserstoffbindungen eine starke Aufspaltung der NH-Streckschwingung der festen Verbindungen. In den Komplexen liegen derartige assoziierte Moleküle im festen Zustand nicht mehr vor. Im IR-Spektrum (in KBr) von Imidazol- bzw. Pyrazolpentacarbonylwolfram erscheint bei 3428 bzw. 3445 cm^{-1} eine scharfe, intensive Bande, die der

-
- 39) A.D.Garnovskii, O.A.Osipov, V.T.Panyushin und A.F.Pozharskii, Zh.Obsh.Khim., 36(1966)1063
 - 40) V.T.Panyushin, A.D.Garnovskii, A.O.Osipov, A.L.Sinyavin und A.F.Pozharskii, ibid., 37(1967)312
 - 41) N.A.Daugherty und J.H.Swisher, Inorg.Chem., 7(1968)1651
 - 42) C.E.Taylor und A.E.Underhill, J.chem.Soc.(A), (1969)368
 - 43) D.M.L.Goodgame, M.Goodgame, P.J.Hayward und G.W.Rayner-Canham, Inorg.Chem., 7(1968)2447
 - 44) W.J.Eilbeck, F.Holmes und A.E.Underhill, J.chem.Soc., (1967)757
 - 45) J.C.Wang und J.E.Baumann, Inorg.Chem., 4(1965)1613
 - 46) M.Cordes de N.D. und J.L.Walter, Spectrochim.Acta, 24A(1968)237
 - 47) D.M.W.Anderson, J.L.Duncan und F.J.C.Rossotti, J.chem.Soc., (1961)140

NH-Streckschwingung zuzuordnen ist. Im $\text{Ni}(\text{Imidazol})_6(\text{ClO}_4)_2$ und im entsprechenden Pyrazolkomplex werden die $\nu(\text{NH})$ -Banden bei 3440 und 3420 cm^{-1} (in KBr) gefunden⁴⁸⁾. Für einige Komplexe von Pyrazol bzw. Imidazol mit Übergangsmetallkationen konnte durch Röntgenstrukturuntersuchungen^{49) 50) 51)} gezeigt werden, daß beide Heterocyklen nicht über den "pyrrolartigen" sondern über den "pyridinartigen" Stickstoff an das Metall gebunden sind. Es ist anzunehmen, daß dies auch bei den Wolframpentacarbonylderivaten der Fall ist. Im IR-Bereich von $4,5\text{--}6,5\mu$ zeigen die oktaedrisch konfigurierten Komplexe $\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{L}=\text{Pyrazol}, \text{Imidazol}$) $3\nu(\text{CO})$ -Banden der Rassen $2A_1$ und E . Die höherfrequente A_1 -Schwingung ($A_1^{(2)}$; schwache Intensität) und die sehr intensive E -Schwingung stellen die IR-aktiven Schwingungen der vier äquivalenten, äquatorialen CO -Gruppen dar, während es sich bei der niederfrequenten A_1 -Schwingung ($A_1^{(1)}$; starke bis mittlere Intensität) um die Streckschwingung der zum Liganden L trans-ständigen CO -Gruppe handelt. Diese Zuordnungen konnten durch Kraftkonstantenberechnungen und Ramanmessungen an zahlreichen Pentacarbonylmetallkomplexen der Symmetriegruppe C_{4v} bestätigt werden⁵²⁻⁵⁵⁾. Die Bande bei 1974 cm^{-1} könnte die an sich IR-inaktive B_1 -Schwingung repräsentieren, die durch Symmetrierniedrigung (durch den Fünfring mit höchstens zweizähliger Symmetrie) auftreten kann. Es ist jedoch nicht völlig auszuschließen, daß die Bande bei 1974 cm^{-1} von Spuren $\text{W}(\text{CO})_6$ herrührt.

Die Frequenzen der CO -Valenzschwingungen des Imidazolpentacarbonylwolframs liegen tiefer als die des Pyrazolpentacarbonylwolframs (vgl. Tabelle 1). Imidazol ist somit ein stärkerer σ -Donor (bzw. schwächerer π -Akzeptor) als Pyrazol. Dies steht auch in Überein-

48) J.Reedijk, Recl.Trav.Chim.Pays-Bas, 88(1969)1451

49) C.Sandmark und C.I.Bränden, Acta Chem. Scand., 21(1967)993

50) C.W.Reimann, A.D.Mighell und F.A.Mauer, Acta Cryst., 23(1967)135

51) A.D.Mighell und A.Santoro, Acta Cryst., B27(1971)2089

52) R.Poilblanc und M.Bigorgne, Bull.Soc.Chim.France, (1962)1301

53) F.A.Cotton und C.S.Kraihanzel, J.Amer.Chem.Soc., 84(1962)4432

54) C.S.Kraihanzel und F.A.Cotton, Inorg.Chem., 2(1963)533

55) F.A.Cotton, Inorg.Chem., 3(1964)702

Tabelle 1

$\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) von Pentacarbonylkomplexen mit Stickstoffheterocyclen

Verbindung	$A_1^{(2)}$ (s)	E(sst)	$A_1^{(1)}$ (m-st) ^{a)}	Lösungsmittel
$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$				
L: Pyrrol	2070	1926	1899 (sch) ^{a)}	THF
2.5Dimethylpyrrol	2068	1929	1890	THF
Imidazol	2069	1924	1883	Aceton
Benzimidazol	2070	1926	1886	Aceton
Pyrazol	2073	1931	1889	Aceton
1.2.4Triazol	2071	1928	1886	Aceton
Tetrazol	2074	1932	1891	Aceton
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$				
L: 5Phenyltetrazol	2079	1938	1898 ^{b)}	Aceton

a) s=schwach; m=mittel; st=stark; sst=sehr stark; sch=Schulter

b) 5Phenyltetrazolpentacarbonylchrom wurde mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlphotometer Modell 21 unter Verwendung von NaCl-Optik vermessen, alle anderen Komplexe mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325.

stimuliert mit den Basizitätskonstanten der Heterocyclen:

Imidazol (pK_A 7,16) ist gegenüber Pyrazol (pK_A 2,47) die stärkere Base⁵⁶⁾. Die von R.Angelici⁵⁷⁾ gefundene Beziehung, daß in Pentacarbonylkomplexen $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ mit steigender Basizität des Liganden L eine Abnahme der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen zu beobachten ist, bestätigt ferner auch ein Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von Imidazol- und Benzimidazolpentacarbonylwolfram⁵⁸⁾. Benzimidazol (pK_A 5,5)

56) A.R.Katritzky, Physical Methods in Heterocyclic Chemistry, Vol.I, p.96; Academic Press (1963)

57) R.J.Angelici und Sr.M.D.Malone, Inorg.Chem., 6(1967)1731

58) Darstellung und weitere spektroskopische Daten von Benzimidazolpentacarbonylwolfram siehe Kap.BI.

ist infolge der Konjugation zwischen dem Imidazol- und Benzolring eine merklich schwächere Base als Imidazol⁵⁹⁾. Entsprechend werden die $\nu(\text{CO})$ -Banden von Benzimidazolpentacarbonylwolfram auch bei größeren Wellenzahlen gefunden als beim analogen Imidazolkomplex (vgl. Tabelle 1).

Das ^1H -NMR-Spektrum⁶⁰⁾ einer Lösung von Imidazol in Wasser zeigt zwei Singulett bei 2.7τ und 3.4τ (mit Wasser als internem Standard) im Intensitätsverhältnis 1:2. Das Singulett bei tieferem Feld ist dem 2H -Proton zuzuordnen. Infolge des prototropen Gleichgewichts sind die Wasserstoffatome in 4 und 5 Position äquivalent und erscheinen daher als Singulett. Durch die Metall-N- σ -Bindung im Imidazolpentacarbonylwolfram wird diese Äquivalenz aufgehoben. Man erhält daher für die 4H - und 5H -Protonen bei -7.27 ppm (in Aceton mit TMS als internem Standard) ein Multiplett. Auf Grund der geringen Unterschiede in der chemischen Verschiebung zwischen dem 4H - und 5H -Proton lassen sich daraus jedoch keine Kopplungskonstanten mehr entnehmen. Es sei in diesem Zusammenhang auf das ^1H -NMR-Spektrum von 1Methyl-Imidazol verwiesen⁶¹⁾⁶²⁾. Obwohl die Wasserstoffatome in den 4 und 5 Positionen durch die N-Alkylierung nicht äquivalent sind, ist der Unterschied in den chemischen Verschiebungen sehr gering. Das 2H -Proton im Imidazolpentacarbonylwolfram erscheint bei -8.22 ppm als Singulett.

Das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von Pyrazol in D_2O besteht aus einem Doublett bei 2.7τ und einem Triplett bei 4.0τ (gegen Wasser als externem Standard) im Intensitätsverhältnis 2:1⁶¹⁾. Das Triplett ist dem Proton am C^4 -Atom zuzuordnen. Analog dem 2H -Proton im Imidazolpentacarbonylwolfram zeigt das 4H -Proton im Pyrazolpentacarbonylwolfram das gleiche Signal wie im freien Liganden (Triplett bei -6.47 ppm in Aceton mit TMS als internem Standard). Während im freien Pyrazol das 3H - und 5H -Proton praktisch die gleiche chemische Verschiebung (Doublett) aufweisen, erhält man für den komplexgebundenen Heterocyclus ein Fünflinienspektrum bei -7.91 ppm.

59) K.Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole and Derivatives, Part I, p.250; Interscience Publishers (1953)

60) R.J.Gillespie, A.Grimison, J.H.Ridd und R.F.M.White, J.chem.Soc., (1958) 3228

61) L.Fowden, F.F.Noë, J.H.Ridd und R.F.M.White, Proc.Chem.Soc., (1959) 131

62) G.S.Reddy, R.T.Hobgood, Jr., J.H.Goldstein, J.Amer.Chem.Soc., 84(1962)336

Wolframpentacarbonylkomplexe mit 1.2.4-Triazol und Tetrazol konnten nur in Lösung nachgewiesen werden. 1.2.4-Triazol ist gegenüber Tetrazol der stärkere σ -Donor, wie aus einem Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen ersichtlich ist (vgl. Tabelle 1). In Übereinstimmung damit ist der Tetrazolkomplex merklich instabiler als die Triazolverbindung. Beim Tetrazol treten die basischen Eigenschaften gegenüber den sauren bereits zurück. Der pK_s -Wert (in Wasser) von Tetrazol entspricht dem der Essigsäure⁶³⁾. Mit 5Phenyltetrazol kann ein relativ stabiler Komplex durch Ligandenaustausch an $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{THF}$ in Substanz isoliert werden ($\nu(\text{CO})$ -Absorptionen siehe Tabelle 1). Wie im Tetrazol⁶⁴⁾ ist die $\nu(\text{NH})$ -Bande (in KBr) auch im freien 5Phenyltetrazol durch Wasserstoffbrückenbindungen mit Nachbarmolekülen stark aufgespalten. Der Komplex ist dagegen analog den Imidazol- und Pyrazolpentacarbonylverbindungen im festen Zustand nicht assoziiert. Die $\nu(\text{NH})$ -Schwingung erscheint als scharfe Bande bei 3401 cm^{-1} (in KBr). Theoretisch sind 4 Bindungsisomere des 5Phenyltetrazolpentacarbonylchroms zu erwarten, da der neutrale Ligand im Gegensatz zum anionischen keine C_{2v} -Symmetrie mehr besitzt. Eine Röntgenstrukturuntersuchung der Additionsverbindung $\text{PMT} \cdot \text{JCl}$ ($\text{PMT} = \text{Pentamethyltetrazol}$) ergab, daß das Stickstoffatom in 4 Position als Elektronendonator fungiert⁶⁵⁾. Eine Entscheidung, welches Ringatom im 5Phenyltetrazolpentacarbonylchrom an das Metall gebunden ist, kann auf Grund von IR- und NMR-Messungen nicht getroffen werden.

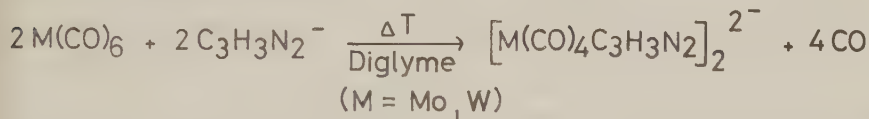
63) E.Oliveri-Mandala, Gazz.Chim.Ital., 44(1914)175

64) R.D.Holm und P.L.Donelly, J.inorg.nucl.Chem., 28(1966)1887

65) N.C.Baenzinger, A.D.Nelson, A.Tulinsky, J.H.Bloor und A.I.Popov, J.Amer.Chem.Soc., 89(1967)6463

II. Carbonylmetallate(O) von Chrom, Molybdän und Wolfram

Während bereits eine Reihe von Reaktionen heteroaromatischer Kationen vom Imidazol-, Pyrazol-, 1.2.4-Triazol- und Thiazoltyp mit dem Hydrogenpentacarbonylchromat(O)ion, die zu Carben-Komplexen führen, beschrieben wurden^{66) 67)}, ist bisher nur wenig über Reaktionen heteroaromatischer Anionen mit den Hexacarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram bekannt. S.Trofimenko⁶⁸⁾ erhielt durch Umsetzung des Tris(1-pyrazolyl)borat-Liganden, $\text{RB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3^-$, mit den Metallhexacarbonylen die anionischen Komplexe $\text{RB}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_3\text{M}(\text{CO})_3^-$. F.Seel und V.Sperber berichteten über die Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}$ (L=Pyrazolyl, Imidazolyl und Triazolyl)^{22b)}. Bei der thermischen Umsetzung von Molybdän- bzw. Wolframhexacarbonyl mit Pyrazolylnatrium im Molverhältnis 1:1 werden 2 Mol CO/Metall entwickelt:



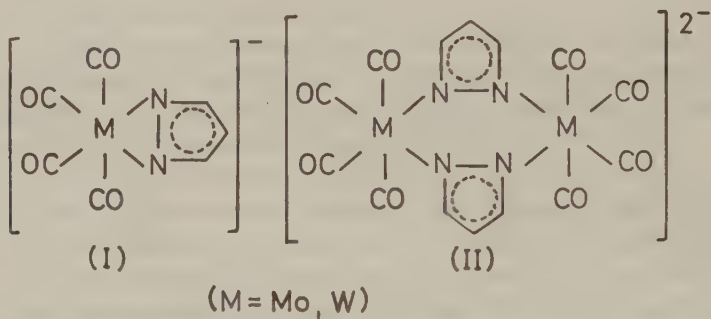
Der anionische Carbonylkomplex läßt sich als Tetraphenylarsoniumsalz isolieren. Den IR-Spektren zufolge handelt es sich eindeutig um Tetracarbonylverbindungen, die in der cis-Struktur vorliegen, da 4 $\nu(\text{CO})$ -Banden entsprechend der lokalen Symmetrie C_{2v} beobachtet werden (Molybdänverbindung: 1988 (st), 1873 (sst), 1832 (sst) und 1795 (sst) cm^{-1} in Dimethylsulfoxyd; Wolframverbindung: 1980 (st), 1862 (sst), 1821 (sst) und 1792 (sst) cm^{-1} in Dimethylsulfoxyd).

66) K.Öfele, J.Organometal.Chem., 12(1968)42

67) K.Öfele, Angew.Chem., 81(1969)936; Angew.Chem.Int.Ed.Engl., 8(1969)916

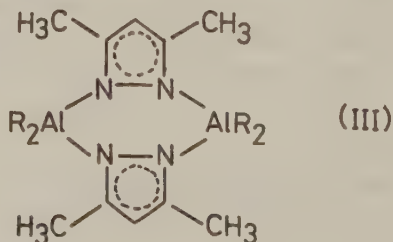
68) S.Trofimenko, J.Amer.Chem.Soc., 91(1969)588

Für die Komplexe ist eine einkernige (I) oder zweikernige (II) Struktur mit Pyrazolylbrücken denkbar; letztere treten z.B. im $[(CO)_3Mn(Pyrazolyl)_3Mn(CO)_3]^-$ -Anion auf⁶⁹⁾:



Zwischen beiden Strukturen kann auch NMR-spektroskopisch nicht unterschieden werden, da der Ligand sowohl in der einkernigen wie der zweikernigen Struktur C_{2v} -Symmetrie besitzt. Das 1H -NMR-Spektrum der Molybdänverbindung (in Hexadeuteroaceton mit TMS als internem Standard) zeigt neben dem breiten Singulett der Phenylprotonen des Tetraphenylarsoniumkations bei -7.82 ppm ein Doublett bei -7.71 ppm ($J=1.9$ Hz) und ein Triplett bei -5.73 ppm ($J=1.9$ Hz). Die Protonen in 3 und 5 Position des Pyrazolyliliganden müssen demzufolge einander äquivalent sein (vgl. Kapitel AI,2) - eine Forderung, die sowohl Struktur I wie II erfüllt.

Kürzlich berichtete A.D.Garnovskii et al. über einen dimeren Aluminiumkomplex des 3,5-Dimethyl-Pyrazols (III)⁷⁰⁾.

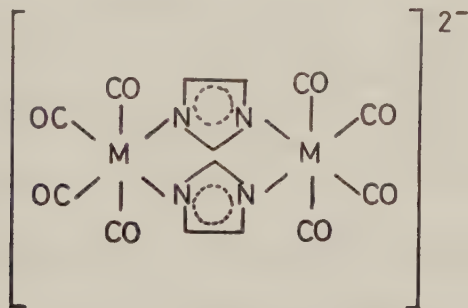


69) S.Trofimenko, J.Amer.Chem.Soc., 91(1969)5410

70) A.D.Garnovskii, O.Yu.Oklobystin, A.O.Osipov, K.M.Yunusov, Yu.V.Kolodyazhnyi, L.M.Golubinskaya und V.I.Svergun, Abstracts 5th International Conference on Organometallic Chemistry, Moscow, August 1971, S.378

Für die Molybdänverbindung ergibt sich unter der Annahme eines dimeren, pyrazolylverbrückten Anions (II) in Aceton eine molare Leitfähigkeit von $190 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$, die für ein dreioniges Salz spricht⁷¹⁾. Für die monomere Form (I) resultiert eine Leitfähigkeit von $95 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$; zweiionige Salze zeigen in Aceton jedoch höhere Werte ($\sim 120 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$). Daher wird für diese Verbindungen die dimere Struktur (II) angenommen; ein Metall-N-N-Dreiring in (I) erscheint zudem sehr unwahrscheinlich.

Bei der thermischen Umsetzung von Imidazolylnatrium mit Molybdän- bzw. Wolframhexacarbonyl in Diäthylenglykoldimethyläther erhält man analoge Produkte wie bei der Umsetzung mit Pyrazolylnatrium. Während jedoch die Pyrazolyltetracarbonylkomplexe sich sehr leicht als Tetraphenylarsoniumsalze isolieren lassen, kristallisieren die entsprechenden Imidazolylkomplexe kaum. Im IR-Bereich von $5.0\text{-}6 \mu$ werden wiederum vier $\nu(\text{CO})$ -Banden gefunden: die Imidazolyltetracarbonylverbindungen liegen somit auch in der cis-Struktur vor (Molybdänkomplex: 1990 (m), 1916 (st), 1842 (sst) und 1785 (sst) cm^{-1} in KBr; Wolframkomplex: 1992 (m), 1919 (st), 1845 (sst) und 1781 (sst) cm^{-1} in KBr). Auch für diese Anionen ist eine zweikernige Struktur mit Imidazolylbrücken anzunehmen.

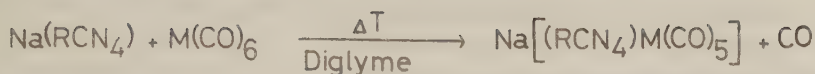


71) Vgl. W.Beck, W.P.Fehlhammer, P.Pöllmann, E.Schulz und K.Feldl, Chem.Ber., 100(1967)2335 und W.Beck, S.Tadros und K.E.Schwarzhaus, Chem.Ber., 100(1967)3944

Komplexe des Tetrazolyl⁶⁴⁾ - bzw. 5-Trifluormethyl-tetrazolyl-Anions⁷²⁾⁷³⁾ mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen wurden bereits früher beschrieben. $\text{Fe}(\text{CF}_3\text{CN}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde zunächst als ein dem Ferrocen analoger π -Komplex aufgefaßt⁷⁴⁾. Nach neueren Arbeiten liegt jedoch eine polymer oktaedrische Struktur mit Metall-N-Bindung vor⁷⁵⁾. Phosphinhaltige Tetrazolylmetallkomplexe wurden durch Cycloaddition aus den entsprechenden komplexen Metallaziden mit Nitrilen erhalten⁷⁶⁾. In dieser Arbeit konnten nun erstmalig Tetrazolylkomplexe von nullwertigen Metallen dargestellt werden.

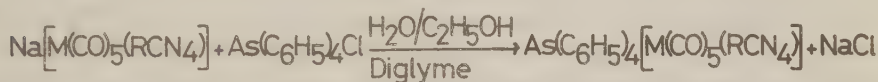
Die Natriumsalze von 5-substituierten Tetrazolen, die über Cycloaddition von Natriumazid an das jeweilige Nitril zugänglich sind⁷⁷⁾, reagieren mit den Metallhexacarbonylen beim Erhitzen in Diäthylenglykoldimethyläther (=Diglyme) unter Substitution von CO zu anionischen Pentacarbonylderivaten $[\text{M}(\text{CO})_5\text{X}]^-$ (X=Tetrazolyl). Sie sind somit in ihrem komplexchemischen Verhalten den Halogeniden und Pseudohalogeniden vergleichbar, die ebenfalls bevorzugt einkernige Pentacarbonylmetallate(0)⁷⁸⁾ mit den Hexacarbonylen bilden.

-
- 72) H.B.Jonassen, J.D.Terry und A.D.Harris, J.inorg.nucl.Chem., 25(1963)1239
- 73) M.Bauder, Dissertation Technische Hochschule München (1969)
- 74) A.D.Harris, R.H.Herber, H.B.Jonassen und G.K.Wertheim, J.Amer.Chem.Soc., 85(1963)2927
- 75) A.D.Harris, H.B.Jonassen und R.D.Archer, Inorg.Chem., 4(1965)147; vgl. auch Lit. 22a)
- 76) W.Beck, W.P.Fehlhammer, H.Bock und M.Bauder, Chem.Ber., 102(1969)3637
- 77) W.G.Finnegan, R.A.Henry und R.Lofquist, J.Amer.Chem.Soc., 80(1958)3908
- 78) Vgl. H.Behrens und J.Köhler, Z.Naturforsch., 14b(1959)463; E.O.Fischer und K.Öfele, Chem.Ber., 93(1960)1156; E.W.Abel, J.S.Butler und J.G.Reid, J.chem.Soc.(London), (1963)2068; A.Wojcicki und M.F.Farona, J.inorg.nucl.Chem., 26(1964)2289; W.Beck und H.Smedal, Angew.Chem., 78(1966)267; Angew.Chem.Int. Ed.Engl., 5(1966)253; W.Beck und S.Tadros, Z.anorg.allg.Chem., 375(1970)231



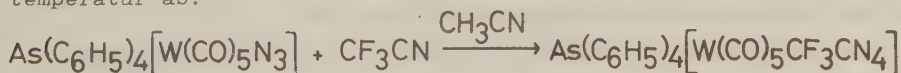
Mit Molybdänhexacarbonyl erfolgt die Umsetzung bereits bei 70-80°, während bei Chrom- bzw. Wolframhexacarbonyl auf 120° erhitzt werden muß. Wie schon aus einer Fülle experimenteller Beispiele bekannt zeigt es sich auch in diesem Fall, daß die Metall-CO-Bindung beim Molybdän am labilsten ist.

Der anionische Tetrazolylpentacarbonylkomplex kann als Tetraphenylarsoniumsalz aus der Reaktionslösung mit Wasser gefällt werden:



Die gelben Verbindungen sind in festem Zustand an der Luft stabil. Sie sind in polaren, organischen Solventien wie Aceton, Chloroform, Methylenchlorid etc. sehr gut löslich. In Petroläther und anderen gesättigten Kohlenwasserstoffen sind sie unlöslich. Die Lösungen sind jedoch oxydationsempfindlich und daher nur unter Stickstoffatmosphäre zu handhaben.

5-Trifluormethyl-tetrazolyl-pentacarbonylwolframat(0) ist auch über eine Cycloaddition von Trifluoracetonitril an den Azidliganden in Tetraphenylarsonium-azido-pentacarbonylwolframat(0) mit Acetonitril als Lösungsmittel zugänglich. Die Reaktion läuft bereits bei Raumtemperatur ab:



Als unerwünschtes Nebenprodukt bildet sich jedoch auch in größeren Mengen Tetraphenylarsonium-isocyanato-pentacarbonylwolframat(0), das aus Azid und CO entstehen kann. Die Trennung von Tetraphenylarsonium-5-trifluormethyl-tetrazolyl-pentacarbonylwolframat(0) gelang auch chromatographisch nicht. Vom präparativen Standpunkt ist daher die Darstellung des Tetrazolylkomplexes über eine nucleophile Substitutionsreaktion vorzuziehen, die in guten Ausbeuten ein analysenreines Produkt liefert.

Für den Mechanismus der Cycloaddition von Trifluoracetonitril an die komplexgebundene Azidgruppe in $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$ ⁷⁹⁾ sind zwei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

1. Eine direkte Anlagerung der komplexgebundenen Azidgruppe an das Trifluoracetonitril analog der Cycloaddition organischer Azide an Perfluoralkylcyanide⁸⁰⁾.
2. Eine primär erfolgende Addition des Trifluoracetonitrils (σ - oder π -gebunden) an das Wolfram(0) zu einem Komplex mit der Koordinationszahl 7. Carbonylkomplexe von Molybdän und Wolfram mit dem Metall in der Koordinationszahl 7 wie z.B. $[\text{Mo}(\text{CO})_4\text{J}_3]^-$ ⁸¹⁾ sind bekannt. In einer Folgereaktion lagert sich nun das bereits orientierte Nitril an die Azidgruppe unter Bildung des Tetrazolylkompleses an⁷⁶⁾.

Eine Cycloaddition des Azid-Ions an das komplexgebundene CF_3CN in $\text{W}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}$ konnte wegen der Instabilität des Nitrilkomplexes nicht erreicht werden. Beim Durchleiten von CF_3CN durch eine Lösung von $\text{W}(\text{CO})_5\text{THF}$ und anschließendem Aufarbeiten des Reaktionsansatzes isoliert man nur die Zersetzungsprodukte des THF-Komplexes. Offensichtlich ist durch die stark elektronenziehende Trifluormethylgruppe das Donorvermögen des Nitrils zu gering, um einen stabilen Pentacarbonylkomplex zu bilden.

¹⁹F-NMR-Messungen⁸²⁾ an den Tetraphenylarsonium-5trifluormethyl-tetrazolyl-pentacarbonylkomplexen ergaben für die Trifluormethylgruppe ein scharfes Singulett, während für die Protonen der Methylmercaptogruppe in den Tetraphenylarsonium-5methylmercapto-tetrazolyl-pentacarbonylmetallatkomplexen im ¹H-NMR-Spektrum zwei scharfe Singuletts gefunden werden (vgl. Tabelle 2). Diese lassen sich dem über N^1 bzw. N^2 an das Metall gebundenem Tetrazolkern zuordnen. Es ist jedoch nicht völlig auszuschließen, daß es sich um Rotationsisomere handelt (Rotation des Fünfrings um die Metall- N^1 -Achse).

79) H. Werner, W. Beck und H. Engelmann, *Inorg. Chim. Acta*, 3(1969)331

80) W. R. Carpenter, *J. org. Chem.*, 27(1962)2085

81) R. B. King, *Inorg. Chem.*, 3(1969)1039

82) Herrn Dr. R. Knorr, org. chem. Institut der Universität München, sei für die Aufnahme der ¹⁹F-NMR-Spektren gedankt.

Rotationsisomere wurden z.B. bei Verbindungen des Typs $CX_2HCOMn(CO)_5$ ($X=F, Cl$)⁸³⁾ und $FH_2CCOCo(CO)_3PR_3$ ⁸⁴⁾ gefunden.

Die IR-Spektren der Tetrazolylpentacarbonylmetallat(O)-Anionen zeigen im Carbonylbereich - wie für C_{4v} -Symmetrie zu erwarten - drei $\nu(CO)$ -Banden (vgl. Tabelle 3). Bemerkenswert ist hierbei, daß die $A_1^{(1)}$ -Schwingung bei den 5Trifluormethyl-tetrazolyl-pentacarbonylkomplexen um ca. 20 cm^{-1} und bei den 5Methylmercapto-tetrazolyl-pentacarbonylkomplexen um ca. 15 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen verschoben ist im Vergleich zu entsprechenden Imido-Metall(O)-Komplexen⁸⁵⁾ mit Metall-N- σ -Bindung oder zu anionischen Halogenopentacarbonylkomplexen⁸⁶⁾. Der Effekt einer Rückbindung vom Metall zum Liganden macht sich bei Monosubstitutionsprodukten der Hexacarbonyle, $M(CO)_5L$, vornehmlich auf die zum Liganden L trans-ständige CO-Gruppe in einer Frequenzerhöhung dieser Schwingung ($A_1^{(1)}$) bemerkbar, so daß aus der Lage der $A_1^{(1)}$ -Schwingung Aussagen über das Donor-Akzeptor-Vermögen des Liganden L gemacht werden können⁸⁷⁾. Bezüglich der π -Akzeptoreigenschaften sind die Tetrazolyl-Anionen daher zwischen den Anionen cyclischer Imide und den Anionen der Phospho- bzw. Arsenocarborane einzureihen, für die ungewöhnlich hohe $A_1^{(1)}$ -Schwingungen gefunden wurden⁸⁸⁾. Die IR-Spektren der Tetraphenylarsonium-5trifluormethyl-tetrazolyl-pentacarbonylkomplexe zeigen im Bereich von $4000-700\text{ cm}^{-1}$ neben den Absorptionen der Carbonylgruppen und des Tetraphenylarsoniumkations die Schwingungen des 5Trifluormethyl-tetrazolyl-Liganden, die in Anlehnung an die Arbeiten von Jonassen⁷²⁾ und Holm⁶⁴⁾ identifiziert wurden: Die Bande mittlerer Intensität bei 1499 cm^{-1} ist der C- CF_3 -, die sehr intensiven Banden im Bereich von $1225-1137\text{ cm}^{-1}$ der CF_3 -Streckschwingung zuzuordnen. Die sehr starke Bande bei 747 cm^{-1} könnte die CF_3 -Deformationsschwingung sein; im unmittelbaren Bereich absorbieren jedoch auch die ν CH-Schwingungen der Phenylkerne. Die Absorptionen bei 1037 cm^{-1} und 1026 cm^{-1} liegen im Bereich der Tetrazol-Ringschwingungen⁸⁹⁾. Ein Wechsel im Zentralmetall wirkt sich auf die obig identifizierten Schwingungen innerhalb der Meßgenauigkeit nicht aus.

83) F.Calderazzo, K.Noack und U.Schaefer, J.Organometal.Chem., 6(1966)265

84) E.Lindner, H.Stich, K.Geibel und H.Kranz, Chem.Ber., 104(1971) 1524

Tabelle 2

^{19}F -Chemische Verschiebungen (ppm) von Tetraphenylarsonium-5trifluormethyl-tetrazolyl-pentacarbonylmetallat(O)komplexen (mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ als internem Standard) und ^1H -chemische Verschiebungen (ppm) der Methylmercaptogruppe in Tetraphenylarsonium-5methylmercapto-tetrazolyl-pentacarbonylmetallat(O)komplexen (mit TMS als internem Standard)

Verbindung	$\delta(\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CH}_3)$	Lösungsmittel
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}_4]$	-14.02	Aceton
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}_4]$	-14.08	Aceton
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}_4]$	-13.93	Aceton
	$\delta(\text{TMS})$	
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{SCN}_4]$	-2.61	Hexadeuteroaceton
	-2.45	
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{SCN}_4]$	-2.54	Hexadeuteroaceton
	-2.47	

Tabelle 3

$\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) von Tetraphenylarsonium-tetrazolyl-pentacarbonylmetallat(O)komplexen (in Aceton)

Verbindung	$A_1^{(2)}$ (s)	E (sst)	$A_1^{(1)}$ (m-st) ^{a)}
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}_4]$	2072	1936	1879
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}_4]$	2077	1939	1880
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}_4]$	2076	1931	1877
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{SCN}_4]$	2066	1932	1872
$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{SCN}_4]$	2071	1927	1871

a) s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark

Die $\nu(\text{CO})$ -Banden wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-photometer Modell 21 unter Verwendung von NaCl-Optik aufgenommen.

Die Umsetzung von Tetraphenylarsonium-5trifluormethyl-tetrazolyl-pentacarbonylmolybdat(O) mit organischen Alkylierungsmitteln führt zur Spaltung der Metall-Stickstoff-Bindung. Während Triäthyl-oxoniumtetrafluoroborat mit dem Tetrazolylkomplex in Methylenchlorid bereits bei Raumtemperatur reagiert, ist bei Verwendung von Methyljodid mehrstündiges Erhitzen am Rückfluß notwendig. In beiden Fällen erfolgt offenbar ein elektrophiler Angriff des Alkylierungsmittels am freien Elektronenpaar eines Ringstickstoffs. Es entsteht jedoch nicht wie erwartet der Neutralkomplex eines N-alkylierten Tetrazols, sondern es erfolgt Abspaltung des Tetrazolliganden vom Metall. Das $\{M(CO)_5\}$ Fragment stabilisiert sich mit CH_3J als Alkylierungsreagens unter Bildung des Jodokomplexes $As(C_6H_5)_4[Mo(CO)_5J]$, mit $(C_2H_5)_3O^+BF_4^-$ tritt Zersetzung ein, da die Koordinationstendenz des Tetrafluoroboratanions nur sehr gering ist. Man isoliert daher neben Molybdänhexacarbonyl Tetraphenylarsoniumtetrafluoroborat.

-
- 85) W.Beck und E.Schier, Z.Naturforsch., 25b(1970)221
86) E.W.Abel und J.S.Butler, Transact.Faraday Soc., 63(1967)45
87) Vgl. Lit. 36) und 84)
88) H.T.Silverstein, L.C.Beer und L.J.Todol, J.Organometal.Chem., 21(1970)139
89) E.Lieber, D.Levering und L.Patterson, Analyt.Chem., 23(1951) 2594

III. Tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)

Die Cycloaddition von Nitrilen und Isonitrilen an die komplex-gebundene Azidgruppe in planaren Palladium- und Platinkomplexen erfolgt bereits unter milden Bedingungen und führt zur Bildung von thermisch recht stabilen Metall-N- bzw. Metall-C-gebundenen Tetrazolatokomplexen⁷⁶⁾⁹⁰⁾⁹¹⁾. Auch der Iridiumkomplex vom Vaska-Typ setzt sich mit Trifluoracetonitril bereits bei Raumtemperatur zur entsprechenden Tetrazolylverbindung um; mit dem wenig reaktiven Acetonitril⁷⁶⁾ erfolgt die Cycloaddition bei 40°:



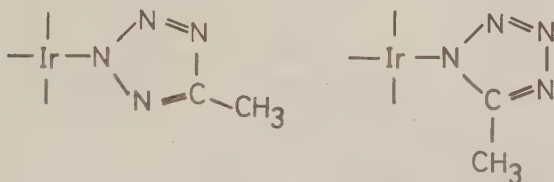
Die "Vaska"-analogen Tetrazolylkomplexe konnten auch direkt aus $\text{Na}(\text{RCN}_4)$ und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{IrCOCl}$ erhalten werden. Analog den 5Trifluormethyl-tetrazolyl-pentacarbonylkomplexen von Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0) erhält man im ^{19}F -NMR-Spektrum⁹²⁾ von $(\text{CF}_3\text{CN}_4)\text{IrCO}[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2$ nur ein Singulett für die Trifluormethylgruppe bei -11.66 ppm (in Chloroform mit Trifluoressigsäuremethylester als internem Standard). Hier liegen demnach keine Bindungsisomeren (mit N^1 - und N^2 -gebundenen Tetrazolyl-liganden) vor. Im 5Methyl-tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I) werden für die Methylprotonen überraschenderweise drei Singuletts bei -1.84 ppm, -1.37 ppm und -1.27 ppm (in Deuterochloroform mit TMS als internem Standard) gefunden, wobei die Absorption bei -1.37 ppm die größte Intensität besitzt. Das Singulett bei -1.84 ppm ist in dem durch nucleophilen Austausch mit CH_3CN_4^- dargestelltem Komplex von größerer Intensität als in dem Cycloadditionsprodukt.

90) P. Kreutzer, Dissertation Universität München (1971)

91) W. Beck und W. P. Fehlhammer, Angew. Chem., 79 (1967) 146

92) Herrn Dipl. Chem. H. Polzer sei an dieser Stelle für die Aufnahme der ^{19}F -NMR-Spektren gedankt.

Die Molekulargewichte (osmometrisch in Chloroform) der nucleophilen Austauschprodukte werden immer zu tief gefunden, was auf Dissoziation des Komplexes schließen läßt, während die Molekulargewichtsbestimmungen der Cycloaddukte innerhalb der Meßgenauigkeit richtige Werte liefern. Unter diesem Aspekt könnte die Absorption bei -1.84 ppm dem dissoziierten Komplex (Abspaltung von Triphenylphosphin in Lösung) zugeordnet werden. Die Peaks bei -1.37 ppm und -1.27 ppm werden dem über N^1 bzw. N^2 an das Metall gebundenem Tetrazol zugeordnet (vgl. auch $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 5Methylmercapto-tetrazolyl-pentacarbonylmetallverbindungen und Lit.90).



Das etwaige Vorliegen von cis-trans Isomeren kann auf Grund des IR-Spektrums ausgeschlossen werden. Es wird nur eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1982 cm^{-1} (in Chloroform) gefunden. Die $\nu(\text{CO})$ -Absorption im analogen 5Trifluormethyl-tetrazolyl-Komplex liegt bei 1987 cm^{-1} .

Die IR-Spektren der Verbindungen $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{IrCO}(\text{RCN}_4)$ zeigen im Bereich von $4000\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ neben den Absorptionen von Triphenylphosphin und dem Rest R die Tetrazolat-Ringschwingungen. Im Gegensatz zu der hohen Intensität der Banden von Natrium-tetrazolat⁶⁴⁾ ist die Intensität der entsprechenden Ringschwingungen von $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{IrCO}(\text{N}_4\text{CCH}_3)$ gering (infolge der starken Verdünnung durch die Phosphinliganden); sie werden mitunter von den intensiven Phenylschwingungen verdeckt⁷⁶⁾.

Im entsprechenden 5Trifluormethyl-tetrazolyl-Komplex können die Banden bei 1042 cm^{-1} und 1024 cm^{-1} (in KBr) den Tetrazol-Ringschwingungen zugeordnet werden⁷³⁾. Die Bande bei 1505 cm^{-1} (m) ist der C-CF_3 -Streckschwingung, die Banden von $1236\text{--}1134\text{ cm}^{-1}$ (sst) den $\nu(\text{CF}_3)$ -Schwingungen und die Absorption bei 756 cm^{-1} (st) der CF_3 -Deformationsschwingung zuzuschreiben.

Tabelle 4

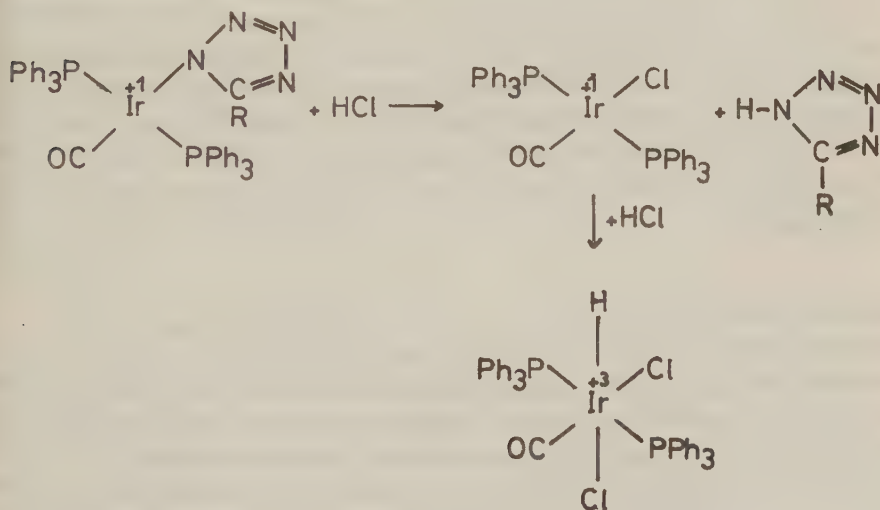
^{31}P -Chemische Verschiebungen (ppm) (in Chloroform bezogen auf das Signal 85% H_3PO_4 als externem Standard) und $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) (in Chloroform) von Komplexen $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{IrCOX}$ ($\text{X}=\text{Cl}, \text{N}_3, \text{CF}_3\text{CN}_4, \text{CH}_3\text{CN}_4$)

Verbindung	$\delta(\text{H}_3\text{PO}_4)$	$\nu(\text{CO})^{\text{a)}$
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{IrCOCl}$	-23.57	1965
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{IrCON}_3$	-22.99	1966
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{IrCO}(\text{CH}_3\text{CN}_4)$	-24.56 ^{b)}	1982
	-24.31 ^{c)}	
$[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{IrCO}(\text{CF}_3\text{CN}_4)$	-24.06 ^{b)}	1987
	-24.07 ^{c)}	

- a) Die $\nu(\text{CO})$ -Banden wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325 aufgenommen
 b) Cycloadditionsprodukt
 c) Nucleophiles Austauschprodukt

Während der Ersatz des Chloro- bzw. Azidoliganden in der Vaska-Verbindung durch den Tetrazolylliganden eine Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Bande um ca. 20 cm^{-1} nach größeren Wellenzahlen bewirkt (vgl. Tabelle 4), wird das ^{31}P -Signal der Phosphinliganden nur geringfügig nach tieferem Feld verschoben. Eine Änderung des Liganden X in den Komplexen des Typs $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{IrCOX}$ scheint sich somit in erster Linie bezüglich der Elektronenwechselwirkung über das Metall auf den zu X trans-ständigen Liganden CO auszuwirken.

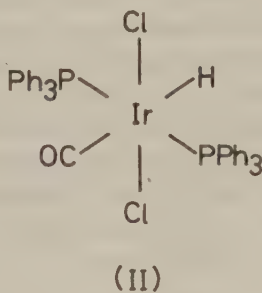
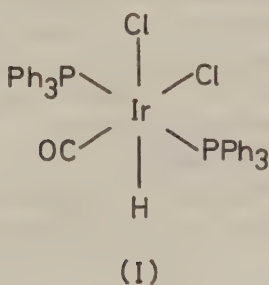
Die Tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)-Komplexe zeigen eine erstaunliche Stabilität gegenüber Sauerstoff. Während der entsprechende Jodokomplex ein irreversibles Sauerstoffaddukt bildet⁹³⁾, die Chloro-, Bromo- und Azidokomplexe reversibel Sauerstoff aufnehmen, liegen die Tetrazolylkomplexe selbst nach halbstündigem Durchleiten von reinem Sauerstoff durch eine Lösung der Komplexe in Chloroform unverändert vor. Die $\nu(\text{CO})$ -Banden erscheinen nach wie vor bei 1982 bzw. 1987 cm^{-1} , während bei Vorliegen eines pentakoordinierten Sauerstoffaddukts die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen kurzzeitig verschoben sein müßten. In den Tetrazolyliridium(I)-Komplexen läßt sich der Tetrazolligand analog den $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Pd}(\text{N}_4\text{CR})_2$ -Verbindungen durch Einwirkung von Chlorwasserstoff abspalten:



Man erhält neben dem freigesetztem Tetrazol jedoch nicht Chloro-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I), sondern Hydrido-cis(dichloro)-carbonyl-bis(triphenylphosphin)-iridium(III), $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{COIr}(\text{III})\text{Cl}_2\text{H}$, das sich durch oxydative Addition

93) J.H.McGinnety, R.J.Doedens, J.A.Ibers, Inorg.Chem., 6(1967)2243

von Chlorwasserstoff an den planaren Iridium(I)-Komplex $[P(C_6H_5)_3]_2IrCOCl$ bildet⁹⁴⁾⁹⁵⁾. Die Farbe des Hydrido-komplexes und die Lage der Metall-Wasserstoff-Valenzschwingung können zur Charakterisierung der beiden möglichen Isomeren (trans-dichloro und cis-dichloro) herangezogen werden.



Der "Cis-dichloro"-Komplex (I) ist farblos und die $\nu(IrH)$ -Bande erscheint bei 2237 cm^{-1} , während die Iridium-Wasserstoff-Valenzschwingung des gelben "Trans-dichloro"-Komplexes (II) bei 2008 cm^{-1} absorbiert⁹⁶⁾. Bei der Umsetzung der Tetrazolylkomplexe mit Chlorwasserstoff entsteht - wie erwartet - das "Cis-dichloro"-Isomere (I).

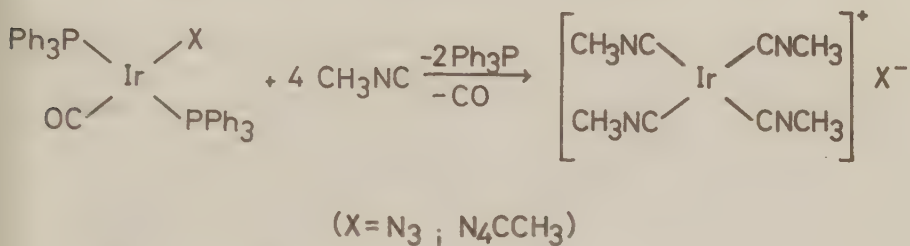
Setzt man Azido-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I) mit überschüssigem Methylisonitril in einem Methylenchlorid/Benzol-Lösungsmittelgemisch um, so fällt sofort eine intensiv dunkelblau gefärbte Verbindung aus. Dem IR-Spektrum dieser Verbindung ist zu entnehmen, daß sämtliche Liganden des Ausgangskomplexes durch Methylisonitril verdrängt wurden. Aus der Verschiebung der $\nu(CN)$ -Bande von 2158 cm^{-1} im freien zu 2198 cm^{-1} im komplexgebundenen Liganden ist ersichtlich, daß keine nennenswerte Elektronenübertragung von Metall-d-Orbitalen in π^* -Orbitale des Liganden

94) L.Vaska und J.W.DiLuzio, J.Amer.Chem.Soc., 83(1961)2784

95) L.Vaska und J.W.DiLuzio, ibid., 84(1962)679

96) J.Chatt, N.P.Johnson und B.L.Shaw, J.chem.Soc., (1964)1625

erfolgt⁹⁷⁾. Methylisonitril fungiert somit als reiner σ -Donor. Zu dem gleichen Reaktions- und IR-Befund gelangt man, wenn man anstelle des Azidokomplexes den entsprechenden 5Methyl-tetrazolyl-Komplex einsetzt.



Bei den intensiv blau gefärbten Verbindungen dürfte es sich um [Ir(CNCH₃)₄]⁺N₃⁻ bzw. [Ir(CNCH₃)₄]⁺(CH₃CN₄)⁻ handeln, die jedoch in reinem Zustand ebenso wenig isoliert werden konnten wie [Ir(p-CH₃C₆H₄NC)₄]⁺Cl⁻, das L.Malatesta⁹⁸⁾ bei der Umsetzung von Ir(CO)₂(p-CH₃C₆H₄NH₂)Cl mit überschüssigem p-Tolylisocyanid erhielt. Die tiefe Farbe dieser Verbindungen ist vermutlich auf Metall-Metall-Bindungen im Kristall zurückzuführen, die z.B. in den isoelektronischen, planaren Tetracyanoplatinaten(II) nachgewiesen wurden⁹⁹⁾.

Während sich bisher die Untersuchungen auf reine Stickstoff-heterocyklen als Liganden in Carbonylmetallkomplexen erstreckten, werden sie im nachfolgenden Abschnitt auf fünfgliedrige, aromatisch Heterocyklen ausgedehnt, die neben Stickstoff ein weiteres Heteroatom (Sauerstoff, Schwefel bzw. Selen) enthalten.

97) F.A.Cotton und R.V.Parish, J.chem.Soc., (1960)1440

98) L.Malatesta, U.S.Dept. of Commerce, Office Tech. Serv., AD 262 065, 10 (1961); Chem.Abstacts, 58(1963)4596f

99) K.Grobmann, Angew.Chem., 81(1969)10

B. CARBONYLMETALLKOMPLEXE VON METALLEN DER VI. NEBENGRUPPE MIT AMBIVALENTEN AZOLEN

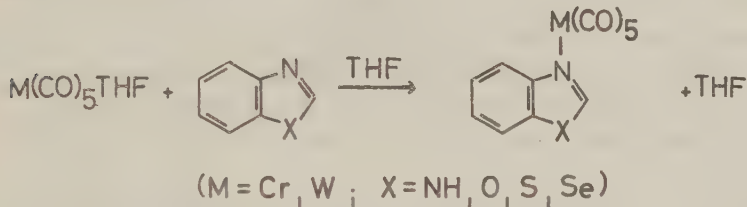
Azole sind definitionsgemäß fünfgliedrige, maximal ungesättigte Heterocyclen, die neben Stickstoff ein weiteres Heteroatom im Ring enthalten. In komplexchemischer Hinsicht sind Azole als ambivalente Liganden¹⁰⁰⁾ aufzufassen, da beide Heteroatome über freie Elektronenpaare verfügen und somit potentielle σ -Donoren sind. Es stellt sich die Frage, welches der beiden Heteroatome in Komplexen an das Metall bindet. Zudem ist das Auftreten von Bindungsisomeren möglich.

Als Liganden wurden vorwiegend benzokondensierte Azole verwendet und deren komplexchemisches Verhalten gegenüber den Metallhexacarbonylen von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O) untersucht.

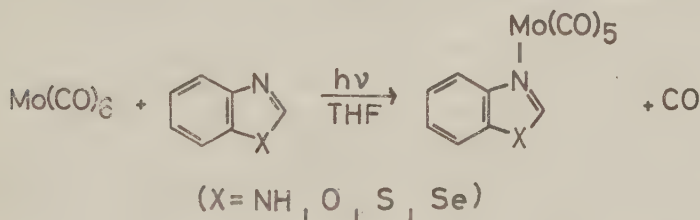
100) "Ambidentate ligand - a ligand containing two or more different types of potential sigma donor sites, only one of which sites is involved in co-ordination at any one time." Definition nach A.H.Norbury und A.I.P.Sinha, Quart.Rev.Chem.Soc., 24(1970)69

I. 2H-Benzazol-Carbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)

Die gelben Benzazolpentacarbonylverbindungen von Chrom(O) und Wolfram(O) werden aus den THF-Komplexen nach W.Strohmeier³⁴⁾ erhalten:



Die entsprechenden Pentacarbonyl-Molybdänverbindungen werden besser durch direkte photochemische Umsetzung dargestellt^{34) 101)}:



Mit Ausnahme von Benzimidazolpentacarbonyl-Chrom und -Molybdän, die sich auch unter Stickstoff und Lichtausschluß allmählich zersetzen, sind alle übrigen Verbindungen thermisch und im festen Zustand auch an der Luft sehr stabil. Wie bei fast allen Substitutionsprodukten der Hexacarbonyle mit n- und π -Donoren nimmt die Stabilität der Benzimidazolpentacarbonylverbindungen in der Reihe W > Cr > Mo ab.

101) Vgl. W.Strohmeier, K.Gerlach und G.Matthias, Z.Naturforsch., 15b(1960)621; W.Strohmeier, K.Gerlach und D.von Hobe, Chem.Ber., 94(1961)164

Die erhaltenen Benzazolkomplexe sind in polaren organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Chloroform, Methanol etc. gut löslich.

Die freien Liganden lassen sich durch ihre ^{14}N - und ^1H -NMR-Spektren charakterisieren. Das Proton am C^2 -Atom, das zwischen den beiden Heteroatomen liegt, ist mit den Protonen am Benzolkern nicht spin-spin-gekoppelt und erscheint daher als Singulett bei tieferem Feld im Vergleich zu den Phenylprotonen infolge des induktiven Effekts der benachbarten elektronegativen Heteroatome. Die chemische Verschiebung δ des Singuletts ist stark vom Lösungsmittel abhängig (vgl. Tabelle 5).

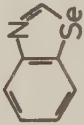
Das ^{14}N -Signal von Benzoxazol ist gegenüber Benzthiazol und Benzselenazol deutlich nach höherem Feld verschoben (vgl. Tabelle 6). Da die Bindungsverhältnisse im Benzoxazol denen der genannten Heterocyclen jedoch ähnlich sein sollten, muß die wesentlich höhere Elektronegativität¹⁰²⁾ des Sauerstoffs (3.50) im Vergleich zu seinen schwereren Homologen Schwefel (2.44) und Selen (2.48) als Ursache dieser Verschiebung angesehen werden. Benzimidazol nimmt eine Sonderstellung ein, da in äthanolischer Lösung ein prototropes Gleichgewicht vorliegt. Daher tritt hier nur ein ^{14}N -Signal auf. Die ^{14}N -Signale der Benzazole zeigen eine geringe Lösungsmittelabhängigkeit (vgl. Tabelle 6). Im allgemeinen ist der Lösungsmiteleinfluß auf die Lage der ^{14}N -Signale zu vernachlässigen, soweit Lösungsmittel geringer Viskosität zur Anwendung gelangen¹⁰³⁾.

102) A.L.Allred und E.G.Rochow, J.inorg.nucl.Chem., 5(1958)264

103) A.Loewenstein und Y.Margali, J.phys.Chem., 69(1965)4152 und dort zit. Lit.

Tabelle 5

¹H-Chemische Verschiebungen (ppm) des 2H-Protons von Benzazolen in Abhängigkeit von Lösungsmittel (mit TMS als internem Standard)

Benzazol Lösungsm.					
-	-9.93	-8.46	-7.61		-8.85 -8.80 ¹⁰⁶⁾ -8.73
CCl ₄	-9.86 ¹⁰⁴⁾	-8.95 ¹⁰⁴⁾ 105)	-8.10 ¹⁰⁵⁾ -8.05 ¹⁰⁴⁾		
CH ₃ OH	-10.01	-9.21 ¹⁰⁵⁾	-8.44 ¹⁰⁵⁾	-8.14	-8.93
(CH ₃) ₂ CO	-10.11	-9.25	-8.50		-9.02

104) E.Barni, G.diModica und A.Gasco, J.Heterocycl.Chem., 4(1967)139

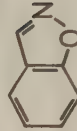
105) H.A.Staab, M.Th.Wu, A.Mannschreck und G.Schwalbach, Tetrahedron Letters, (1964)845

106) D.S.Kemp und R.B.Woodward, Tetrahedron, 21(1965)3019

* Die δ(TMS)-Werte beim 1.2-Benzisoxazol beziehen sich auf das 3H-Proton

Tabelle 6

^{14}N -Chemische Verschiebungen (ppm) von Benzazolen in Abhängigkeit vom Lösungsmittel (bezogen auf das Signal einer wässrigen NaNO_3 -Lösung als externem Standard)

Benzazol / Lösungsm.					
	Äther	Benzol	Äthanol		
	+45	+51	+45	+132	+133
				+62 ¹⁰⁷⁾	+132
				+58	+174
				+73	-3
					-10
					-3

107) +59 (± 5) ppm bei D.Herbison-Evans und R.E.Richards, J.molecular Physics, 8(1964)19

Zur Entscheidung, welches der beiden Heteroatome in den Benzazol-pentacarbonylkomplexen an das Metall koordiniert, wurden ^{14}N -Kernresonanzmessungen herangezogen. Metallkomplexe mit direkter Metall-Stickstoff- σ -Bindung zeigen nämlich eine Verschiebung des ^{14}N -Signals nach höherem Feld gegenüber dem freien Liganden¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾. Diese Koordinationsverschiebung nach höherer Feldstärke ist auf die Beanspruchung des einsamen Elektronenpaars am Stickstoff zurückzuführen. Bei den Benzoxazol-, Benzthiazol- und Benzselenazolkomplexen wird das ^{14}N -Signal bei höheren Feldstärken im Vergleich zum freien Liganden gefunden (vgl. Tabelle 7), was somit auf Metall-Stickstoff-Bindung schließen läßt¹¹⁰⁾. Die den Benzthiazol-Metallkomplexen ähnliche ^{14}N -Verschiebung von N-Methyl-benzthiazolium-jodid liefert einen weiteren deutlichen Hinweis auf Koordination des N-Atoms¹¹¹⁾. Die Koordination des Stickstoffatoms an das Metallatom steht in Übereinstimmung mit den σ Elektronegativitäten der Heteroatome¹¹²⁾ in Benzthiazol und Benzoxazol; das Stickstoffatom (1.58) zeigt in beiden Heterocyclen eine kleinere σ Elektronegativität als Sauerstoff (2.81) und Schwefel (2.21) und sollte daher bevorzugt an das Metall koordinieren können¹¹³⁾. Auch in Benzthia- und Oxazolkomplexen von Kobalt(II), Kupfer(II), Nickel(II) und Zink(II) wurde Koordination des Stickstoffs an das Metall festgestellt¹¹⁴⁻¹¹⁷⁾. Im Benzimidazolpentacarbonylwolfram lassen sich die beiden Stickstoffatome im Gegensatz zum freien Liganden NMR-spektroskopisch unterscheiden. Man findet ^{14}N -Signale bei +83 ppm und +230 ppm (in Aceton). Es ist anzunehmen, daß Benzimidazol über den "pyridinartigen" Stickstoff an das Metall gebunden ist¹¹⁸⁾. So erfolgt die Protonierung von freiem Benzimidazol am "Pyridinstickstoff"¹¹⁹⁾.

-
- 108) R.Bramley, B.N.Figgis und R.S.Nyholm, J.chem.Soc.(A), (1967)861
- 109) O.W.Howarth, R.E.Richards und L.M.Venanzi, J.chem.Soc., (1964)3335
- 110) Herrn Dr.W.Becker sei für die Aufnahme und Auswertung zahlreicher ^{14}N -Spektren gedankt.
- 111) W.Becker, Dissertation Universität München (1971)
- 112) J.Hinze, M.A.Whitehead und H.H.Jaffe, J.Amer.Chem.Soc., 85(1963)148

Tabelle 7

¹⁴N-Chemische Verschiebungen (ppm) von Benzoxazol-, Benzthiazol- und Benzselenazolpentacarbonylkomplexen (bezogen auf das Signal einer wässrigen NaNO₃-Lösung als externem Standard)

Verbindung	$\delta(\text{NO}_3)$	$\delta(\text{Komplex}) -$ $-\delta(\text{freier Ligand})$	Lösungs- mittel
Benzoxazol C ₇ H ₅ NO	+132		Äther
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	+178	+46	Aceton
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	+172	+40	Äther
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	+179	+47	Aceton
Benzthiazol C ₇ H ₅ NS	+62		Äther
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	+151	+89	Benzol
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	+156	+94	Benzol
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	+151	+89	Benzol
N-Methyl-benz- thiazolium-jodid	+167 ¹¹¹⁾		Aceton
Benzselenazol C ₇ H ₅ NSe	+54		Aceton
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	+118	+64	Aceton
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	+117	+63	Aceton

- 113) Herrn Dr.A.H.Norbury, University of Loughborough, England,
sei für wertvolle Hinweise gedankt
- 114) N.N.Y.Chan, M.Goodgame und M.J.Weeks, J.chem.Soc.(A), (1968) 2499
- 115) E.J.Duff, M.N.Hughes und K.J.Rutt, ibid., (1968) 2354
- 116) R.A.Ford, G.Halkyard und A.E.Underhill, Inorg.nucl.chem.
Letters, 4(1968) 507
- 117) E.J.Duff und M.N.Hughes, J.chem.Soc.(A), (1968) 2144
- 118) Vgl. Lit. 51)
- 119) K.Hofmann, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Imidazole
and Derivatives, Part I, p.250; Interscience Publishers (1953)

Neben der ^{14}N -Kernresonanz steht für die Charakterisierung der Metall-Ligand-Bindung in den Benzazolkomplexen das ^1H -NMR-Signal des 2H -Protons zur Verfügung. Die Signale dieses Protons zeigen gegenüber den freien Liganden eine Verschiebung nach tieferem Feld (vgl. Tabelle 8). Dies läßt sich damit erklären, daß die durch Metall-N- σ -Bindung resultierende Abnahme der Elektronendichte am N-Atom durch Elektronen des aromatischen Ringsystems teilweise kompensiert wird. Andererseits bewirkt eine Annäherung von Übergangsmetallen an Ligandprotonen in metallorganischen Komplexen eine Erhöhung der diamagnetischen Abschirmung und damit eine Verschiebung nach höherem Feld¹²⁰⁾. Dieser gegenläufige Effekt macht sich bei den Benzazolpentacarbonylen dahingehend bemerkbar, daß die chemischen Verschiebungen bei höherem Feld auftreten als die Signale der N-protonierten Heterocyclen¹⁰⁴⁾. Aus dem gleichen Grund wird auch eine Abstufung der chemischen Verschiebungen von den Chrom- zu den Wolfram-Verbindungen verständlich, da mit wachsendem Metallradius der Abstand Metall-Stickstoff größer und damit die diamagnetische Abschirmung kleiner wird.

Die IR-Spektren der Benzazolpentacarbonylkomplexe zeigen die für oktaedrische Struktur (Punktgruppe C_{4v}) zu erwartenden 3 $\nu(\text{CO})$ -Banden der Rassen 2A_1 und E, wobei die intensivste Absorption der E-Schwingung zuzuordnen ist¹²¹⁾. Das Donor-Akzeptor-Vermögen der Benzazolpentacarbonylkomplexe, das sich näherungsweise aus der Lage der langwelligsten $\nu(\text{CO})$ (A_1)-Schwingung ergibt, entspricht in etwa dem des Pyridins⁵⁴⁾ (vgl. Tabelle 9).

120) H.Keller, Grundlagen und Fortschritte der NMR-Spektroskopie, Bd. 2, Springer Verlag (1970)

121) L.E.Orgel, Inorg. Chem., 1(1962)25

Tabelle 8

¹H-Chemische Verschiebungen (ppm) des 2H-Protons von Benzazol-pentacarbonylkomplexen (mit TMS als internem Standard)

Verbindung	δ (TMS)	δ (Komplex) - - δ (freier Ligand)	Lösungs- mittel
Benzoxazol C ₇ H ₅ NO	-8.50		Aceton
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	-9.17	-0.67	Aceton
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	-9.26	-0.76	Aceton
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NO)	-9.45	-0.95	Aceton
Benzoxazolium ⁺	-9.83 ¹⁰⁴⁾		CF ₃ COOH
Benzthiazol C ₇ H ₅ NS	-9.25		Aceton
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	-9.82	-0.57	Aceton
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	-9.90	-0.65	Aceton
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NS)	-10.10	-0.85	Aceton
Benzthiazolium ⁺	-10.19 ¹⁰⁴⁾		CF ₃ COOH
Benzselenazol C ₇ H ₅ NSe	-10.11		Aceton
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	-10.70	-0.59	Aceton
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	-10.78	-0.67	Aceton
W(CO) ₅ (C ₇ H ₅ NSe)	-10.94	-0.83	Aceton
Benzselenazolium ⁺	-11.10 ¹⁰⁴⁾		CF ₃ COOH
Benzimidazol C ₇ H ₆ N ₂	-8.14		Methanol
Cr(CO) ₅ (C ₇ H ₆ N ₂)	-8.23	-0.09	Methanol
Mo(CO) ₅ (C ₇ H ₆ N ₂)	-8.36	-0.22	Methanol
W(CO) ₅ (C ₇ H ₆ N ₂)	-8.56	-0.42	Methanol

Tabelle 9

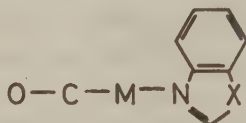
$\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) (in Aceton) und Dipolmomente (D)
(in Benzol) von Benzazolpentacarbonylkomplexen

Verbindung	$A_1^{(2)}(s)$	$E(sst)$	$A_1^{(1)}(m-st)^a)$	μ
Benzoxazol C_7H_5NO				
$Cr(CO)_5(C_7H_5NO)$	2078	1942	1901	5.63
$Mo(CO)_5(C_7H_5NO)$	2079	1944	1898	6.07
$W(CO)_5(C_7H_5NO)$	2077	1933	1893	6.37
Benzthiazol C_7H_5NS				
$Cr(CO)_5(C_7H_5NS)$	2074	1940	1898	5.88
$Mo(CO)_5(C_7H_5NS)$	2079	1943	1899	6.54
$W(CO)_5(C_7H_5NS)$	2079	1935	1897	6.94
Benzselenazol C_7H_5NSe				
$Cr(CO)_5(C_7H_5NSe)$	2071	1938	1895	6.25
$Mo(CO)_5(C_7H_5NSe)$	2078	1944	1894	5.97
$W(CO)_5(C_7H_5NSe)$	2078	1934	1896	6.95
Benzimidazol $C_7H_6N_2$				
$Cr(CO)_5(C_7H_6N_2)$	2069	1933	1885	8.68
$Mo(CO)_5(C_7H_6N_2)$	2075	1936	1886	
$W(CO)_5(C_7H_6N_2)$	2074	1929	1885	

a) s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark

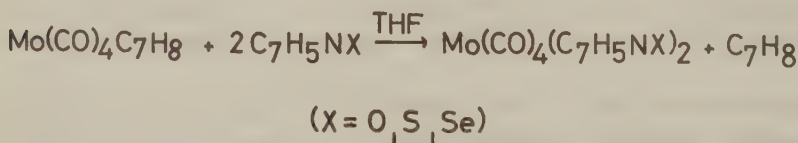
Die $\nu(\text{CO})$ -Banden wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-
photometer Modell 21 unter Verwendung von NaCl-Optik vermessen.

Das Dipolmoment der freien Liganden, das im wesentlichen auf die Polarisierung der Elektronen zwischen den beiden verschiedenen elektronegativen Heteroatomen zurückzuführen ist, ist beträchtlich geringer als das der Komplexe (vgl. Tabelle 9). Da es sich hier um oktaedrische Pentacarbonylkomplexe $M(CO)_5L$ handelt, entsprechen die gefundenen Dipolmomente der Gruppierung



die offensichtlich stark polar ist (mit dem positiven Ende am heterocyclischen Liganden). Auch für Phosphinderivate der Metallhexacarbonyle werden ähnlich große Dipolmomente gefunden¹²²⁾. Die Zunahme der Dipolmomente von den Benzazolpentacarbonyl-Chrom- zu den Wolframverbindungen ist erklärlich, da das Dipolmoment eine Funktion des Abstandes der Ladungszentren ist und der Abstand Metall-Stickstoff mit wachsendem Metallradius zunimmt.

Die gelben Bis(2H-Benzazol)-tetracarbonylkomplexe von Molybdän(0) sind aus Bicycloheptadientetracarbonylmolybdän $Mo(CO)_4(C_7H_8)$ zugänglich:



Die Verbindungen sind in festem Zustand an der Luft für einige Zeit stabil, während sie sich in Lösung rasch zersetzen.

122) J. Chatt und H.R. Watson, J. chem. Soc., (1961) 4980

Die Bis(benzazol)molybdän-tetracarbonyle zeigen 4 γ (CO)-Banden der Rassen $2A_1$, B_1 und B_2 (vgl. Tabelle 10). Sie liegen daher in der cis-Form vor.

Tabelle 10

γ (CO)-Absorptionen von Bis(2H-Benzazol)molybdäntetracarbonylen (cm^{-1}) (in Nujol)

Verbindung	A_1 (m)	B_1 (sst)	A_1 (st)	B_2 (sst) ^{a)}
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})_2$	2023	1905	1861	1826
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{NS})_2$	2020	1898	1861	1808
$\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_5\text{NSe})_2$	2019	1898	1859	1804

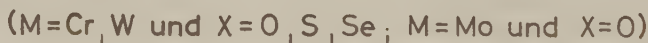
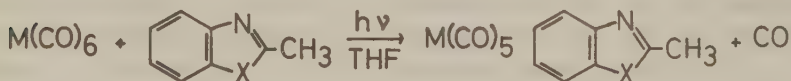
a) m=mittel, st=stark, sst=sehr stark

Die γ (CO)-Banden wurden mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahl-photometer Modell 21 unter Verwendung von NaCl-Optik ver-

II. 2Methyl-Benzazol-Carbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)

In den 2H-Benzazolpentacarbonylkomplexen sind die potentiell ambivalenten Heterocyclen stets über den Stickstoff an das Metall gebunden. Es erschien von Interesse, ob mit 2Methyl-Benzazolen infolge des positiven induktiven Effekts¹²³⁾ der Methylgruppe Chalkogen-Metall-gebundene Komplexe bzw. Bindungs-isomere nachgewiesen werden können.

2Methyl-Benzazolpentacarbonylverbindungen sind durch direkte photochemische Umsetzung der Hexacarbonyle mit den Heterocyclen im Molverhältnis 1:1 zugänglich:



Alle dargestellten Verbindungen sind im festen Zustand auch an der Luft längere Zeit sehr stabil. 2Methyl-Benzselenazolpentacarbonylchrom ist schwach lichtempfindlich.

Nach Untersuchungen im langwelligen IR von E.J.Duff und M.N.Hughes ist 2Methyl-Benzoxazol in den Metallkomplexen CoX_2L_2 und ZnX_2L_2 (X=Halogen; L=2Methyl-Benzoxazol) über den Sauerstoff an das Metall gebunden¹²⁴⁾. ¹⁴N-Kernresonanzmessungen an 2Methyl-Benzoxazolpentacarbonylkomplexen zeigen jedoch, daß in diesen Metall(O)-Verbindungen das Stickstoffatom an das Metall koordiniert.

123) Vgl. H.A.Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstr.) und dort zit. Lit.

124) E.J.Duff und M.N.Hughes, J.chem.Soc.(A), (1969)477

Das ^{14}N -Signal wird bei höheren Feldstärken im Vergleich zum freien Liganden gefunden (vgl. Tabelle 11), was auf Metall-Stickstoff- σ -Bindung hinweist¹⁰⁸⁾¹⁰⁹⁾. In Übereinstimmung mit dem Konzept von Pearson¹²⁵⁾ bzw. Ahrlund und Chatt¹²⁶⁾ findet man für den 2Methyl-Benzoxazol-Liganden Metall-Sauerstoff-Koordination mit zweiwertigen Metallen ("class a metal"), während Metall-Stickstoff-Bindung mit dem Pentacarbonylmetall(0)-Rest ("class b metal") auftritt. Dem gegenüber ist das ^{14}N -Signal von 2Methyl-Benzselenazolpentacarbonylchrom geringfügig nach tieferem Feld gegenüber dem freien Liganden verschoben (vgl. Tabelle 11); hier liegt demnach eine Metall-Selen-Bindung vor, wie sie z.B. bei dem 2.5Diselenohexantetracarbonylchrom auftritt¹²⁷⁾. Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wird in diesem Fall nicht zur Metall-Ligand-Bindung herangezogen. Elektronen aus Metall-d-Zuständen können jedoch in einer Metall-Ligand- π -Rückbindung mit antibindenden Orbitalen des Ligandstickstoffs in Wechselwirkung treten. Die daraus resultierende Erhöhung der negativen Ladung am Stickstoff führt zu einer Verschiebung nach niedriger Feldstärke¹⁰⁸⁾. Es ist zu erwarten, daß die Verschiebung nach niedriger Feldstärke dem Betrag nach klein ist, da CO gegenüber Benzazolen ein wesentlich stärkerer π -Akzeptor ist. Zwei ^{14}N -Signale werden jeweils beim 2Methyl-Benzselenazolpentacarbonylwolfram (vgl. Abbildung 1) und beim 2Methyl-Benzthiazolpentacarbonylchrom beobachtet; die Koordinationsverschiebungen (vgl. Tabelle 11) lassen auf die Bindungsisomeren mit Metall-N-bzw. Metall-Chalkogen-Bindung schließen.

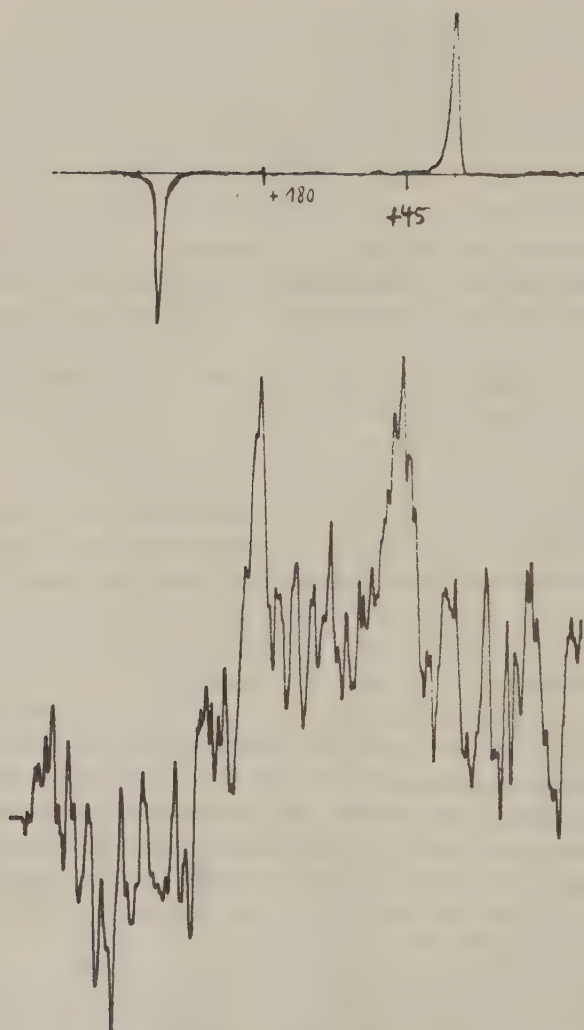
Diese Vorstellungen werden durch die ^1H -NMR-Spektren gestützt. Wie erwartet treten bei den 2Methyl-Benzthia- und Selenazolkomplexen IV, V und VII jeweils 2 Singulets für die Methylgruppe auf, wobei das Protonensignal bei höherem Feld dem über das Chalkogenatom an das Metall gebundenen Heterocyclus zuzuordnen ist (vgl. in Tabelle 12 Verbindungen VI und VIIa). Die Absorption bei niedrigerem

125) R.G.Pearson, J.Amer.Chem.Soc., 85(1963)3533

126) S.Ahrlund, J.Chatt und N.R.Davies, Quart.Rev., 12(1958)265

127) E.W.Abel und G.V.Hutson, J.inorg.nucl.Chem., 31(1969)3333

ABBILDUNG 1



^4N -NMR-SPEKTRUM VON 2-METHYLBENZSELENAZOLPENTA-
CARBONYLWOLFRAM

Tabelle 11

¹⁴N-Chemische Verschiebungen (ppm) von 2Methyl-Benzazolpenta-carbonylkomplexen in Aceton (bezogen auf das Signal einer wässrigen NaNO₃-Lösung als externem Standard)

Verbindung	$\delta(\text{NO}_3)$	$\delta(\text{Komplex}) -$ $-\delta(\text{freier Ligand})$	Bindungs- typ
2Methyl-Benzoxazol C ₈ H ₇ NO	+135		
Cr(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NO)	+207	+72	Cr-N (I)
Mo(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NO)	+203	+68	Mo-N (II)
W(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NO)	+210	+75	W-N (III)
2Methyl-Benzthiazol C ₈ H ₇ NS	+64		
Cr(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NS)	+55	-9	Cr-S (IVa)
	+162	+98	Cr-N (IVb)
2Methyl-Benzselenazol C ₈ H ₇ NSe	+59		
Cr(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NSe)	+49	-10	Cr-Se (VI)
W(CO) ₅ (C ₈ H ₇ NSe)	+45	-14	W-Se (VIIa)
	+180	+121	W-N (VIIb)

Feld ist den bindungsisomeren Komplexen mit Metall-Stickstoff-Bindung zuzuschreiben; die N-protonierten 2Methyl-Benzazolium-Kationen zeigen nämlich nahezu die gleichen chemischen Verschiebungen für die 2Methylgruppe¹⁰⁴⁾ (vgl. Tabelle 12). Aus den Intensitäten der beiden Singulets läßt sich das Isomerenverhältnis abschätzen: IVa:IVb=1:1; Va≪Vb; VIIa:VIIb=1:1. Bei VI verschwindet ein zweites ¹H-Signal geringer Intensität bei -3.27 ppm nach kurzem Stehenlassen der Lösung bei Raumtemperatur. Diese Absorption tritt auch dann nicht mehr auf, wenn die Probe bis auf -67° abgekühlt wird¹²⁸⁾. Offenbar findet in Lösung zunächst Isomerisierung Cr-N-Cr-Se Bindung statt.

128) Bei tieferen Temperaturen kristallisiert der Komplex aus.

Tabelle 12

¹H-Chemische Verschiebungen (ppm) der Methylgruppe von 2Methyl-Benzazolpentacarbonylkomplexen (mit TMS als internem Standard)

Verbindung	δ (TMS)	δ (Komplex) - δ (freier Ligand)	Bindungstyp	Lösungsmittel
2Methyl-Benzoxazol C_8H_7NO	-2.55			$(CH_3)_2CO$
Cr(CO) ₅ (C_8H_7NO)	-2.97	-0.42	Cr-N (I)	$(CD_3)_2CO$
Mo(CO) ₅ (C_8H_7NO)	-2.97	-0.42	Mo-N (II)	$(CD_3)_2CO$
W(CO) ₅ (C_8H_7NO)	-3.03	-0.48	W-N (III)	$(CD_3)_2CO$
2Methyl-Benzoxazolium ⁺	-3.15 ¹⁰⁴⁾			CF_3COOH
2Methyl-Benzthiazol C_8H_7NS	-2.68			$(CH_3)_2CO$
Cr(CO) ₅ (C_8H_7NS)	-2.80	-0.12	Cr-S (IVa)	$(CD_3)_2CO$
	-3.21	-0.53	Cr-N (IVb)	
W(CO) ₅ (C_8H_7NS)	-2.80	-0.12	W-S (Va)	$(CD_3)_2CO$
	-3.22	-0.54	W-N (Vb)	
2Methyl-Benzthiazolium ⁺	-3.25 ¹⁰⁴⁾			CF_3COOH
2Methyl-Benzselenazol C_8H_7NSe	-2.71			$(CH_3)_2CO$
Cr(CO) ₅ (C_8H_7NSe)	-2.82	-0.11	Cr-Se (VI)	$(CD_3)_2CO$
W(CO) ₅ (C_8H_7NSe)	-2.83	-0.12	W-Se (VIIa)	$(CD_3)_2CO$
	-3.28	-0.57	W-N (VIIb)	
2Methyl-Benzselenazolium ⁺	-3.27 ¹⁰⁴⁾			CF_3COOH

Der Diamagnetismus der bindungsisomeren Komplexe konnte nach der Methode von H.P.Fritz und K.-E.Schwarzahns bestätigt werden¹²⁹⁾ (Referenzsignal: δ (TMS) der Methylgruppen des Acetons). Die Möglichkeit, daß es sich bei den beschriebenen Isomeren nicht um Bindungsisomere handelt sondern um eine Photoisomerisierung der Liganden - Thiazol-Isouthiazol bzw., Selenazol-Isoselenazol - kann ausgeschlossen werden, da die gleichen Verbindungen auch ohne Bestrahlen des Reaktionsgemisches aus den $M(CO)_5$ THF-Komplexen entstehen.

Im Gegensatz zu den Pentacarbonylverbindungen des 2Methyl-Benzthiazols liegt in Metall(II)-Komplexen des Typs MX_2L_2 (X=Halogen; L=2Methyl-Benzthiazol) ausschließlich Metall-Stickstoff-Bindung vor¹³⁰⁾¹³¹⁾.

Tabelle 13

$\nu(CO)$ -Absorptionen (cm^{-1}) von 2Methyl-Benzazolpentacarbonylkomplexen (in Aceton)

Verbindung	$A_1^{(2)}$ (s)	E(sst)	$A_1^{(1)}$ (m-st) ^{a)}
$Cr(CO)_5(C_8H_7NO)$	2069	1934	1895
$Mo(CO)_5(C_8H_7NO)$	2074	1936	1897
$W(CO)_5(C_8H_7NO)$	2073	1929	1895
$Cr(CO)_5(C_8H_7NS)$	2073	1938	1887
$W(CO)_5(C_8H_7NS)$	2071	1929	1894
$Cr(CO)_5(C_8H_7NSe)$	2073	1939	1887
$W(CO)_5(C_8H_7NSe)$	2071	1930	1886

a) s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark

Die $\nu(CO)$ -Banden wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325 vermessen.

129) H.P.Fritz und K.-E.Schwarzahns, J.Organometal.Chem., 1(1967) 208

130) E.J.Duff, M.N.Hughes und K.J.Rutt, J.Chem.Soc.(A), (1969) 2101

131) M.Goodgame und M.J.Weeks, J.Chem.Soc.(A), (1966) 1156

Das Auftreten von Bindungsisomeren bei den 2Methyl-Benzthia- und Selenazolpentacarbonylverbindungen ist aus den $\nu(\text{CO})$ -Banden nicht ersichtlich. Es werden keine Aufspaltungen von Banden beobachtet, d.h. das Donor-/Akzeptorvermögen der N- und Chalkogen-gebundenen Heterocyclen muß sehr ähnlich sein. Neben den drei charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Banden der Rassen $2A_1$ und E (vgl. Tabelle 13) tritt im Bereich von $1974\text{--}1980\text{ cm}^{-1}$ eine Bande geringer Intensität (häufig auch als Schulter) auf, die der in C_{4v} -Symmetrie IR-verbotenen B_1 -Schwingung der äquatorialen CO-Gruppen zuzuordnen ist, die infolge Symmetrierniedrigung durch den 2Methyl-Benzazol-Liganden IR-aktiv wird.

III. Isothiazol- und Benzisoxazol-Carbonylverbindungen von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)

Bisher wurde über das komplexchemische Verhalten von Benzazolen berichtet, deren Heteroatome durch ein Kohlenstoffatom getrennt sind. Abschließende Untersuchungen gelten den strukturisomeren Heterocyclen, in denen beide Heteroatome benachbart sind.

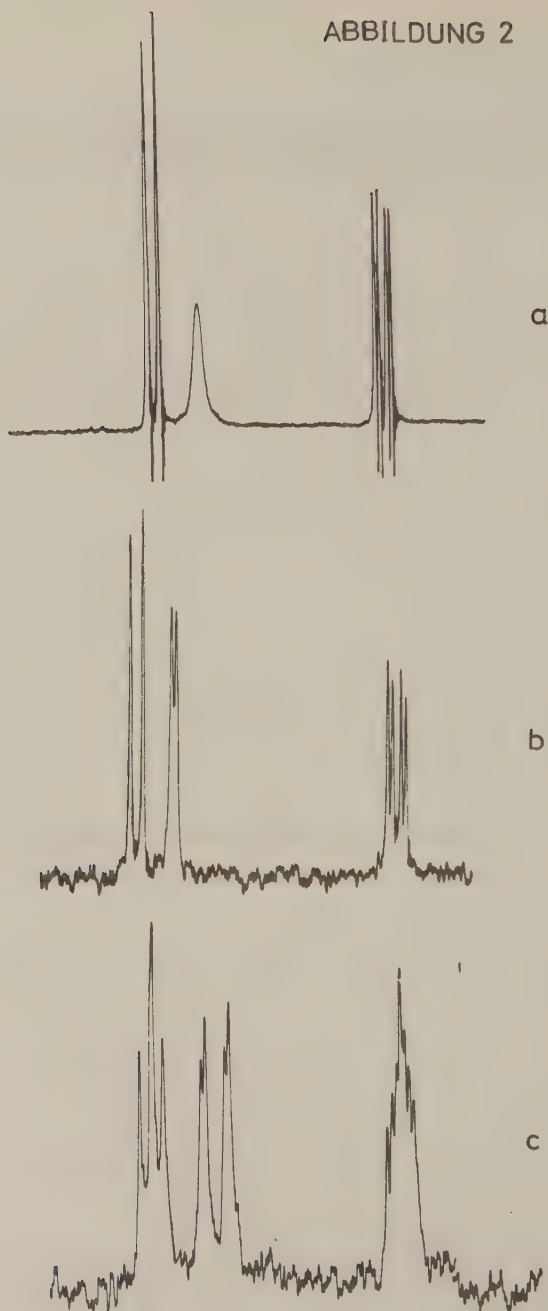
Die Isothiazolpentacarbonylkomplexe von Chrom(O) und Wolfram(O) werden wieder aus den $M(CO)_5$ -THF-Komplexen nach Strohmeier erhalten, während Isothiazolpentacarbonylmolybdän besser durch direkte photochemische Umsetzung der Ausgangsverbindungen dargestellt wird (vgl. Darstellung der 2H-Benzazolpentacarbonylkomplexe Abschnitt BI).

Im ^{14}N -NMR-Spektrum der Isothiazolpentacarbonyl-Chrom- und Wolframverbindungen läßt sich nur die N-gebundene Form des heterocyclischen Liganden nachweisen. Die ^{14}N -Signale der Komplexe sind gegenüber dem freien Isothiazol deutlich nach höheren Feldstärken verschoben. Dagegen werden im ^{14}N -NMR-Spektrum von Isothiazolpentacarbonylmolybdän zwei Signale gefunden, die dem Mo-N- bzw. Mo-S-gebundenen Isothiazolliganden zuzuschreiben sind (vgl. Tabelle 15).

In den 1H -NMR-Spektren der Isothiazolkomplexe von Chrom(O) und Wolfram(O) sind die Signale (Doublets) der Protonen an den Kohlenstoffatomen C^3 und C^5 , die dem Stickstoff bzw. Schwefel benachbart sind, gegenüber dem freien Liganden nach tieferem Feld verschoben. Die Lage der Signale (zwei Doublets) des 4H-Protons wird durch die Komplexbildung praktisch nicht beeinflusst (vgl. Tabelle 14). Die Kopplungskonstanten $J_{3,4}$ (2.0 Hz) und $J_{4,5}$ (5.0 Hz) sind im komplexgebundenen Isothiazol etwas größer als im freien ($J_{3,4}=1.8$ Hz; $J_{4,5}=4.7$ Hz; $J_{3,5}=0$). Während im freien Isothiazol das 3H-Proton infolge des Kernquadrupolmoments des Stickstoffs als breites Singulett erscheint¹³²⁾, tritt es in den N-gebundenen Komplexen wie erwartet als Doublett auf (vgl. Abbildung 2).

132) R.C.Anderson, J.Heterocycl.Chem., 1(1964)279

ABBILDUNG 2



^1H -NMR-SPEKTREN VON ISOTHIAZOL (a),
ISOTHIAZOLPENTACARBONYLWOLFRAM (b)
UND ISOTHIAZOLPENTACARBONYLMOLYBDÄN (c)

Tabelle 14

¹H-Chemische Verschiebungen von Isothiazolpentacarbonylkomplexen
(in Aceton mit TMS als internem Standard) (ppm)

Verbindung	3H δ(TMS)	4H δ(TMS)	5H δ(TMS)
Isothiazol C ₃ H ₃ NS	-8.60 (a)	-7.34 (c)	-8.92 (b)
Cr(CO) ₅ (C ₃ H ₃ NS)	-8.62 (b)	-7.36 (c)	-9.08 (b)
N(CO) ₅ (C ₃ H ₃ NS)	-8.88 (b)	-7.36 (c)	-9.15 (b)
Mo(CO) ₅ (C ₃ H ₃ NS)	-8.60 (b)	-7.43 (e)	-9.12 (d)
	-8.78 (b)		

(a) = breites Singulett

(b) = Doublett

(c) = zwei Doubletts

(d) = Pseudotriplett (entstanden aus Überlagerung zweier Doubletts)

(e) = Multiplett (7 Linien entstanden aus Überlagerung von zwei
(c) Absorptionen)

(a)-(e) vgl. auch Abbildung 2

Im ¹H-NMR-Spektrum von Isothiazolpentacarbonylmolybdän verhalten sich die Flächenintegrale des Pseudotripletts bei -9.12 ppm, der beiden Doubletts bei -8.78 bzw. -8.60 ppm und des Multipletts bei -7.43 ppm wie 1:1:1. Das Spektrum läßt sich als Überlagerung von N- und S-gebundenem Isothiazolliganden interpretieren. Das Doublett bei -8.60 ppm, dessen Lage gegenüber dem Signal des 3H-Protons im freien Liganden unverändert ist, wird dem 3H-Proton der S-gebundenen Form zugeordnet; das Doublett bei -8.78 ppm, das gegenüber dem Signal des 3H-Protons im freien Isothiazol um 0.18 ppm nach tieferem Feld verschoben ist, kann dagegen dem 3H-Proton der N-gebundenen Form zugeschrieben werden. Das Pseudotriplett entsteht durch Überlagerung der Doubletts des 5H-Protons der N- und S-gebundenen Form, das Multiplett (7 Linien) entsprechend aus der Überlagerung je zweier Doubletts des 4H-Protons (vgl. Abbildung 2).

Tabelle 15

^{14}N -Chemische Verschiebungen (ppm) von Isothiazol- und 1.2-Benzisoxazolpentacarbonylkomplexen in Aceton (bezogen auf das Signal einer wässrigen NaNO_3 -Lösung als externem Standard)

Verbindung	$\delta(\text{NO}_3)$	$\delta(\text{Komplex}) - \delta(\text{freier Ligand})$	Bindungstyp
Isothiazol $\text{C}_3\text{H}_3\text{NS}$	+80		
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$	+145	+65	Cr-N
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$	+167	+87	W-N
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$	+148	+68	Mo-N
	+87	+7	Mo-S
1.2-Benzisoxazol $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$	-2		
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})$	-5	-3	W-O

Tabelle 16

$\nu(\text{CO})$ -Absorptionen (cm^{-1}) von Isothiazol- und 1.2-Benzisoxazolpentacarbonylkomplexen (in Aceton)

Verbindung	$A_1^{(2)} (\text{s})$	E (sst)	$A_1^{(1)} (\text{m-st})^{\text{a)}$
$\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$	2071	1937	1898
$\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$	2076	1940	1898
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_3\text{H}_3\text{NS})$	2073	1931	1896
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})^{\text{b)}$	2076	1938	1901
$\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO})^{\text{c)}$	2074	1931	1893

a) s=schwach, m=mittel, st=stark, sst=sehr stark

Die $\nu(\text{CO})$ -Banden wurden mit einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 325 vermessen.

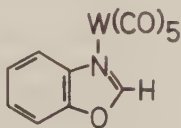
b) $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$ = 1.2-Benzisoxazol

c) $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}$ = Benzoxazol

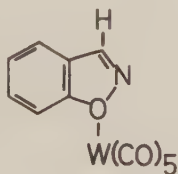
Im freien 1.2-Benzisoxazol (Indoxazen) erscheint das Proton am C³-Atom, das dem Stickstoffatom benachbart ist, als Singulett bei -9.02 ppm (in Aceton mit TMS als internem Standard). Überraschenderweise unterliegt es einer stärkeren Abschirmungsverminderung als das Proton am C²-Atom (-8.50 ppm) im Benzoxazol, das zwischen den beiden Heteroatomen liegt (vgl. Tabelle 5). Nach unerwartet tiefem Feld wird auch das ¹⁴N-Signal von 1.2-Benzisoxazol gegenüber Benzoxazol verschoben (vgl. Tabelle 6).

Da sich 1.2-Benzisoxazol beim Belichten mit UV-Licht (Hg-Hochdrucklampe) teilweise in die Isomeren Benzoxazol und Salicylsäurenitril umwandelt¹³³⁾, wurde 1.2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram nach der photochemisch indirekten Methode aus dem THF-Komplex nach W. Strohmeier³⁴⁾ dargestellt. Die Verbindung läßt sich in festem Zustand an der Luft handhaben, ist jedoch schwach lichtempfindlich. In polaren organischen Solventien ist sie gut, in Benzol mäßig löslich.

Das ¹⁴N-Signal von 1.2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram ist gegenüber dem freien Liganden geringfügig nach tieferem Feld verschoben, was auf Metall-Sauerstoff-Bindung hinweist (vgl. Tabelle 15). Das ¹H-Signal des 3H-Protons erscheint bei -9.71 ppm (in Aceton mit TMS als internem Standard). Die Koordinationsverschiebung um 0.69 ppm nach tieferem Feld ist damit merklich geringer als die des 2H-Protons im Benzoxazolpentacarbonylwolfram (0.95 ppm). Dies könnte damit erklärt werden, daß sich der negative induktive Effekt, der durch die Metall-Ligandatom-Bindung auf die Elektronen des quasi-aromatischen Systems ausgeübt wird, auf das weiter entfernt liegende Proton (in II im Vergleich zu I) weniger stark auswirkt.



(I)



(II)

133) H.Goeth und H.Schmid, Chimia, 20(1966)148

1.2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram ist wie erwartet diamagnetisch. Aus dem Vergleich der $A_1^{(1)}$ -Schwingung von Benzoxazol- bzw. 1.2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram (siehe Tabelle 16) ergibt sich, daß 1.2-Benzisoxazol gegenüber Benzoxazol der schwächere σ -Donor ist. Die Schulter bei 1973 cm^{-1} im $\nu(\text{CO})$ -Bereich von 1.2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram ist der an sich IR-inaktiven B_1 -Schwingung zuzuschreiben.

C. EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Die im folgenden beschriebenen Umsetzungen wurden, soweit nötig, unter Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in gereinigter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre bzw. Schlenkkolben. Die verwendeten organischen Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und N_2 -gesättigt. Das für die photochemischen Umsetzungen benötigte Tetrahydrofuran wurde in einer Umlaufapparatur unter N_2 -Atmosphäre jedesmal kurz vor Gebrauch über Calciumhydrid frisch destilliert. Als Lichtquelle bei den Photoreaktionen wurde ein Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau) verwendet. Während der Bestrahlung wurde das Reaktionsgefäß mit Wasser gekühlt.

2. Analysen

Die C-, H- und N-Analysen der dargestellten Verbindungen wurden nach den üblichen Bestimmungsmethoden im Mikroanalytischen Laboratorium des anorg. chem. Instituts der Universität München durchgeführt. Die Metallanalysen erfolgten im Mikroanalytischen Laboratorium von F. Pascher¹³⁴⁾ bzw. von A. Bernhardt¹³⁵⁾.

3. Physikalische Messungen

Die 1H - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60-Gerät aufgenommen. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan (TMS) bzw. Trifluoressigsäuremethylester verwendet. Die ^{14}N -NMR-Messungen wurden mit einem Varian HA 100 Kernresonanzspektrometer durchgeführt. Mit dem gleichen Gerät wurden auch die ^{31}P -NMR-Messungen ausgeführt. Als externer Standard diente

134) F. Pascher, Mikroanalytisches Laboratorium, (53) Bonn, Buschstr. 54

135) A. Bernhardt, Mikroanalytisches Laboratorium, (5251) Elbach über Engelskirchen, Fritz-Pregl-Straße 14-16

eine gesättigte Lösung von NaNO_3 in Wasser bzw. 85%-ige H_3PO_4 . Ein von der Fa. Varian speziell angefertigter Probenkopf gestattete Messungen in Röhrchen von 8 mm äußeren Durchmesser. Die Komplexe wurden als gesättigte Lösungen unter Stickstoff-Atmosphäre vermessen.

Die IR-Spektren wurden im Bereich von $2\text{--}15\mu$ mit einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlphotometer Modell 21 unter Verwendung von NaCl-Optik bzw. mit einem Perkin-Elmer-Infrarot-Gitterspektrometer Modell 325 aufgenommen. Die Proben wurden überwiegend in fester Form als KBr-Preßlinge oder in Nujol bzw. Hostafon suspendiert vermessen. Zur Aufnahme von Lösungsspektren fanden Flüssigkeitsküvetten der Perkin-Elmer-Corporation Verwendung (NaCl, Schichtdicken $0,1\text{--}0,2$ mm). Zur genauen Bestimmung der $\gamma(\text{CO})$ -Banden wurden die Lösungsspektren, soweit sie mit dem Infrarot-Gitterspektrometer 325 aufgenommen wurden, abszissen-gedehnt registriert. Übersichtsmessungen im NaCl-Gebiet wurden mit einem Perkin-Elmer-Infracord Modell 137 durchgeführt.

Die Bestimmung der Dipolmomente nach Guggenheim¹³⁶⁾ erfolgte in Benzol bei 20° . Die in Lösung oxydationsempfindlichen Komplexe wurden unter Stickstoffatmosphäre vermessen.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten in einem Gefäß mit Pt-Elektroden, das die Einfüllung der Substanz unter Stickstoff-Atmosphäre gestattete. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Eigenleitfähigkeit des verwendeten Lösungsmittels war zu vernachlässigen.

Die Molekulargewichte wurden osmometrisch (Mechrolab-Dampfdruck-Osmometer) bestimmt. Als Lösungsmittel dienten Aceton, Chloroform bzw. Benzol.

Die angegebenen Schmelzpunkte (bzw. Zersetzungspunkte) sind nicht korrigiert und wurden mit einem Schmelzpunktsbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) bestimmt.

136) E.A.Guggenheim, Trans.Farad.Soc., 45(1949)714

I. Neutrale Pentacarbonylkomplexe mit aromatischen, fünfgliedrigen Stickstoffheterocyclen

1. Umsetzungen von $W(CO)_5THF$ mit Pyrrol und 2.5-Dimethylpyrrol

1.75 g (5mMol) $W(CO)_6^{137)}$ werden in 100 ml THF unter Rühren bis zur Abspaltung von 5 mMol CO mit einem Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt.

In drei kleine Schlenkrohre (I,II,III) werden je 0.5 ml der bestrahlten Lösung gegeben. Zu II und III wird nun jeweils 1 ml Ligand (Pyrrol¹⁴⁰⁾ bzw. 2.5-Dimethylpyrrol¹³⁸⁾) zugesetzt. Ein Vergleich der IR-Spektren der Lösungen I-III zeigt deutlich, daß THF als Komplexligand durch die stärkeren σ -Donoren Pyrrol bzw. 2.5-Dimethylpyrrol verdrängt wurde.

Zu der übrigen Reaktionslösung von $W(CO)_5THF$ wird 5 mMol Ligand gegeben, 1 Stde. gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck (Wasserstrahlvakuum) abgezogen. Es konnten jedoch nur die Zersetzungsprodukte von $W(CO)_5THF$ und freies Pyrrol bzw. 2.5-Dimethylpyrrol isoliert werden. Änderungen der Versuchsbedingungen nach W.Strohmeier und F.J.Müller führten ebenfalls zu keinem Erfolg³⁴⁾. Bei Bestrahlungen in anderen Lösungsmitteln (Benzol, Methylenchlorid) in Gegenwart des Liganden - eine Methode, die bereits mehrfach erfolgreich zur Darstellung von Metallcarbonylderivaten angewandt wurde¹³⁹⁾ - fand stets nur teilweise Zersetzung des Wolframhexacarbonyls statt.

137) Die Hexacarbonyle von Chrom, Molybdän und Wolfram wurden von der Fa. Pressure Chemical Company, Pittsburg (USA) bezogen.

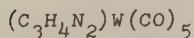
138) Darstellung nach: Organic Synthesis (1943) Vol.II,219

139) Vgl. J.K.Puff, Inorg.Chem., 8(1969)86 und Lit.34)

140) Imidazol, 1.2.4-Triazol und Tetraphenylarsoniumchlorid wurden von der Fa. Schuchardt bezogen; Tetrazol, Pyrazol und Pyrrol von der Fa. Fluka AG.

2. Imidazolpentacarbonylwolfram

1.75 g $W(CO)_6$ werden in 100 ml THF bestrahlt, bis 1 Mol CO/Metall entwickelt ist. Nun wird zur Reaktionslösung 5 mMol (340mg) Imidazol¹⁴⁰⁾ gegeben, 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel sodann bei 40°/15 Torr größtenteils entfernt. Die Reaktionslösung wird dabei von zunehmend öligter Konsistenz. Nach Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff wird erneut vorsichtig eingeeengt, wobei das gelbe Reaktionsprodukt in kristalliner Form anfällt. Die gelben Kristalle (Zers.pkt. 103-105°; Grünfärbung ab 90°) werden abfiltriert und am Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

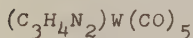


Ber.: C 24.49 H 1.02 N 7.14 % Mol-Gew. 391.99

Gef.: C 24.91 H 1.30 N 7.15 % Mol-Gew. 383.0 (in Aceton)

3. Pyrazolpentacarbonylwolfram

Pyrazolpentacarbonylwolfram (Smp. 73-75°) wird ebenfalls nach der photochemisch indirekten Methode dargestellt, wie sie beim analogen Imidazolkomplex beschrieben wurde. Anstelle von Tetrachlorkohlenstoff wird hier jedoch zweckmäßigerweise n-Pentan zugesetzt. Die gelben Kristalle werden am Hochvakuum unter Ausschluß von Licht getrocknet.



Ber.: C 24.49 H 1.02 N 7.14 % Mol-Gew. 391.99

Gef.: C 24.72 H 1.26 N 7.04 % Mol-Gew. 394.0 (in Aceton)

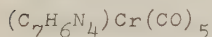
4. Umsetzungen von $W(CO)_5$ THF mit 1.2.4-Triazol und Tetrazol

Die Umsetzungen werden wie unter (2) beschrieben durchgeführt. Während jedoch durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff Imidazolpentacarbonylwolfram in kristalliner Form erhalten werden konnte, ist dies beim 1.2.4-Triazolpentacarbonylwolfram nicht der Fall. Auch die Anwendung anderer polarer und unpolarer Solventien als Fällungsmittel (Petroläther, n-Pentan, Benzol, Alkohol, Wasser) führte zu keinem Erfolg. Der Komplex wurde

daher nur in Lösung im IR-Bereich von 4.5-6.5 μ vermessen ebenso wie Tetrazolpentacarbonylwolfram, das sich beim Aufarbeiten des Reaktionsansatzes als sehr labile Verbindung erwies.

5. 5Phenyl-tetrazol-pentacarbonylchrom

1.1 g (5mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 120 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt. Sodann wird zur Reaktionslösung 0.730 g (5mMol) 5Phenyl-tetrazol⁷⁷⁾ gegeben und 1 Stde. unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird nun bei 40°/15 Torr bis zur Trockne abgezogen. Der Rückstand wird in n-Pentan suspendiert und abfiltriert. Das Filtrat wird verworfen, der Rückstand in einen Soxhlett-Extraktor übergeführt und mit Benzol extrahiert. Aus der benzolischen Lösung fällt auf Zusatz von n-Pentan fast quantitativ der gelbe Komplex in kristalliner Form an. 5Phenyl-tetrazol-pentacarbonylchrom ist am Hochvakuum nicht sublimierbar. Vielmehr zerfällt sich die Substanz ab 115° (Braunfärbung).



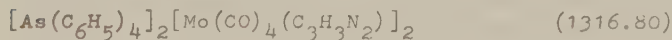
Ber.: C 42.60 H 1.77 N 16.56 % Mol-Gew. 338.22

Gef.: C 42.05 H 1.84 N 16.56 % Mol-Gew. 308.0 (in Aceton)

II. Anionische Carbonylmetallkomplexe mit aromatischen, fünf- gliedrigen Stickstoffheterocyclen

1. Tetraphenylarsonium-pyrazolyl-tetracarbonyl-molybdat(O) und -wolframmat(O)

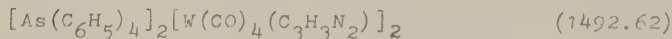
3 mMol Hexacarbonyl (0.792 g Mo(CO)_6 bzw. 1.05 g W(CO)_6) und 3 mMol (0.269 g) Pyrazolylnatrium¹⁴¹⁾ werden in 4 ml Diäthylenglykoldimethyläther auf 80° (bei Mo(CO)_6) bzw. auf 120° (bei W(CO)_6) erhitzt. Nach Abspaltung von 6 mMol CO filtriert man die Reaktionslösung und setzt dem Filtrat eine Lösung von 3 mMol Tetraphenylarsoniumchlorid¹⁴⁰⁾ in 1 ml Äthanol zu. Mit stickstoffgesättigtem Wasser läßt sich aus der Reaktionslösung der gelbe anionische Carbonylkomplex als Tetraphenylarsoniumsalz ausfällen. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Petroläther wird die schwach lichtempfindliche Verbindung über P_2O_5 am Hochvakuum getrocknet. Der Molybdänkomplex zer-
setzt sich ab 115° ; der Wolframkomplex schmilzt bei $131-133^\circ$ unter Zersetzung.



Ber.: C 56.55 H 3.52 N 4.25 Mo 14.57 %

Gef.: C 56.09 H 3.25 N 4.7 Mo 14.21 %

Leitfähigkeit (in Aceton): $\nu = 1646 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\kappa = 2.1 \cdot 10^{-4} \cdot 0.55 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$
 $\mu = 190 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$



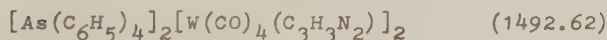
Ber.: C 49.89 H 3.15 N 3.75 %

Gef.: C 49.91 H 3.53 N 3.45 %

141) Pyrazol bzw. Imidazol wird mit der stöchiometrischen Menge Natrium in THF am Rückfluß unter Stickstoffatmosphäre gekocht. Während Pyrazolylnatrium in THF gelöst bleibt, fällt Imidazolylnatrium als weißer Niederschlag aus.

2. Tetraphenylarsonium-imidazoly1-tetracarbonylwolfram(0)

Entsprechend der Darstellung des Pyrazoly1komplexes. Während dieser jedoch bei Zusatz von stickstoffgesättigtem Wasser zur Reaktionslösung sofort als Tetraphenylarsoniumsalz ausfällt, erhält man hier zunächst ein gelb-oranges Öl. Es wird mehrmals mit Alkohol ausgezogen und das Lösungsmittel dann am Ölpumpenvakuum entfernt. Die Verbindung ist sehr schwer in kristallinem Zustand zu erhalten. Im Gegensatz zum entsprechenden Pyrazoly1komplex zersetzt sie sich nach einigen Wochen auch unter Stickstoffatmosphäre.



Ber.: C 49.89 H 3.15 N 3.75 %

Gef.: C 50.57 H 3.63 N 3.50 %

3. Tetraphenylarsonium-5trifluormethyltetrazoly1-pentacarbonyl-chrom(0), -molybdat(0) und -wolfram(0)

5 mMol Hexacarbonyl werden mit 5.5 mMol 5Trifluormethyltetrazoly1-Natrium¹⁴²⁾ in wenigen ml Diäthylenglykoldimethyläther (=Diglyme) auf 80° (bei Mo(CO)₆) bzw. auf 120° (bei W(CO)₆ und Cr(CO)₆) bis zur Abspaltung von 5 mMol CO erhitzt. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird abfiltriert und dem Filtrat eine äthanolische Lösung von 5 mMol Tetraphenylarsoniumchlorid zugesetzt. Die Reaktionslösung wird nun mit einer Kältemischung (Eis/Viehsalz) gekühlt und langsam mit stickstoffgesättigtem Wasser unter kräftigem Rühren versetzt. Nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus, der abfiltriert und zweimal mit je 10 ml stickstoffgesättigtem Wasser gründlich gewaschen wird. Anschließend wird mit niedrigsiedendem Petroläther nachgewaschen und die Verbindung am Hochvakuum getrocknet (der Wolframkomplex bei 60°, die Chrom- bzw. Molybdänverbindung bei Raumtemperatur). Der Chromkomplex schmilzt bei 79-80°, der Molybdänkomplex bei 85-87° und der Wolframkomplex bei 89-90°.

142) W.P.Norris, J.org.Chem., 27(1962)3248

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}_4]$ (712.45)

Ber.: C 52.26 H 2.83 N 7.86 %

Gef.: C 52.15 H 2.90 N 7.72 %

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}_4]$ (756.39)

Ber.: C 49.23 H 2.67 N 7.41 %

Gef.: C 48.97 H 2.54 N 7.17 %

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{CF}_3\text{CN}_4]$ (844.30)

Ber.: C 44.10 H 2.39 N 6.64 W 21.78 %

Gef.: C 43.86 H 2.37 N 6.43 W 21.48 %

3.1. Cycloaddition von Trifluoracetonitril an Tetraphenylarsonium-azido-pentacarbonylwolfram(0)

In eine Lösung von 374 mg (0.5mmol) $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{N}_3]$ ⁷⁹⁾ in 50 ml Acetonitril wird ca. 1.5 Stdn. bei Raumtemperatur unter ständigem Rühren langsam CF_3CN ¹⁴³⁾ eingeleitet. Um Verluste des Nitrils zu vermeiden, wird der Zweihals-Schlenkkolben mit einem großdimensionierten Intensivkühler mit Aceton-Trockeneis-Kühlung versehen. Die Reaktion ist beendet, wenn am Kühler starker Rückfluß auftritt. Beim Einengen der gelben Lösung am Wasserstrahlvakuum wird diese zunehmend dunkler. Das Lösungsmittel wird bis zur Trockne abgezogen und der braungelbe Rückstand in wenig Aceton aufgenommen. Durch Filtrieren über neutrales Al_2O_3 werden braune Zersetzungsprodukte von der Reaktionslösung abgetrennt. Im nun klaren, gelben Filtrat liegen jedoch Tetraphenylarsonium-isocyanato- und Tetraphenylarsonium-5trifluormethyltetrazolato-pentacarbonylwolfram(0) nebeneinander vor. Die beiden Verbindungen können selbst durch Dünnschichtchromatographie mit polaren, organischen Solventen als Laufmittel nicht mehr getrennt werden.

143) Trifluoracetonitril wurde von der Peninsular Chem. Research inc., Gainesville, Florida (USA) bezogen.

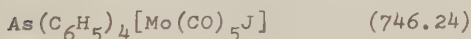
3.2. Umsetzungen von Tetraphenylarsonium-5trifluormethyl-tetrazolylpentacarbonylmolybdat(O) mit org. Alkylierungsmitteln

a) mit Triäthylxoniumtetrafluorborat:

Eine Lösung von 860 mg (4.5mMol) $(C_2H_5)_3O^+BF_4^-$ ¹⁴⁴⁾ in Methylenchlorid wird unter Rühren zu einer Lösung von 1.51 g (2mMol) $As(C_6H_5)_4[Mo(CO)_5CF_3CN_4]$ in Methylenchlorid gegeben. Nach kurzer Zeit wird die anfänglich gelbe Lösung dunkelbraun. Nach 20 Minuten wird das Lösungsmittel bei 40°/15 Torr weitgehend abgezogen, wobei ein farbloses Substanzgemisch bestehend aus Molybdänhexacarbonyl und Tetraphenylarsoniumtetrafluorborat ausfällt. Das Hexacarbonyl kann durch Sublimation am Hochvakuum leicht entfernt werden. In dem schwarzen, öligen Rückstand läßt sich das alkylierte 5Trifluormethyl-tetrazol IR-spektroskopisch nachweisen.

b) mit Methyljodid:

0.7 ml (11.3mMol) CH_3J wird zu einer Lösung von 740 mg (0.97mMol) $As(C_6H_5)_4[Mo(CO)_5CF_3CN_4]$ in 10 ml Methylenchlorid gegeben. Die Reaktionslösung wird 6 Stdn. am Rückfluß gekocht. Beim Abziehen des überschüssigen Alkylierungs- bzw. Lösungsmittels fällt der Jodokomplex aus. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit kaltem Äther, wird die Verbindung am Hochvakuum getrocknet.



Ber.: C 46.67 H 2.70 %

Gef.: C 46.80 H 2.89 %

Die IR-Frequenzen der $\nu(CO)$ -Banden von $As(C_6H_5)_4[Mo(CO)_5J]$ ¹⁴⁵⁾ stimmen gut mit den Literaturwerten überein:

$N(C_2H_5)_4[Mo(CO)_5J]$: 2061 (s) 1928 (sst) 1860 (st) in KBr

$As(C_6H_5)_4[Mo(CO)_5J]$: 2062 (s) 1923 (sst) 1859 (st) in KBr
(s=schwach; sst=sehr stark; st=stark)

144) H.Meerwein, G.Hinz, P.Hoffmann, E.Kronig und E.Pfeil, J.prakt.Chem., 147(1937)257

145) Vgl. Lit. 86) bzw. 78)

Tetraphenylarsonium-5methylmercapto-tetrazolyl-pentacarbonylchromat(O) und -wolframmat(O)

3 mMol Hexacarbonyl und 3.5 mMol 5Methylmercapto-tetrazolyl-Natrium⁷⁷⁾ werden in 3 ml Diglyme bis zur Abspaltung von 3 mMol CO erhitzt. Die Reaktion setzt in einem Temperaturbereich von 70-80° ein. Um eine quantitative Umsetzung zu erreichen, ist es jedoch nötig, gegen Ende der Reaktion auf 120° aufzuheizen. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird abfiltriert und dem Filtrat eine äthanolische Lösung von 3 mMol Tetraphenylarsoniumchlorid zugesetzt. Unter heftigem Rühren wird zu der Reaktionslösung langsam stickstoffgesättigtes Wasser gegeben. Es fällt häufig zunächst ein gelbes Öl aus, das aber bei weiterem Rühren und längerem Kratzen an der Glaswand kristallisiert. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, erst mit stickstoffgesättigtem Wasser, dann mit niedrigsiedendem Petroläther gewaschen und anschließend am Hochvakuum getrocknet. Der Chromkomplex schmilzt bei 110-113° und der Wolframkomplex bei 119-120° unter Zersetzung.

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{SCN}_4]$ (690.54)

Ber.: C 53.94 H 3.33 N 8.11 %

Gef.: C 54.10 H 3.23 N 7.90 %

$\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{W}(\text{CO})_5\text{CH}_3\text{SCN}_4]$ (822.39)

Ber.: C 45.26 H 2.79 N 6.81 %

Gef.: C 45.51 H 2.95 N 6.44 %

III. Tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)

1. 5Methyl- bzw. 5Trifluormethyl-tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)

1.1 Darstellung über Cycloaddition von Nitril an Azido-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)

1.1.1 5Methyl-tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)

787 mg (1mMol) $N_3IrCO[P(C_6H_5)_3]_2$ ¹⁴⁶⁾ werden in einem Gemisch von 70 ml CH_3CN und 20 ml CH_2Cl_2 gelöst (keine klare Lösung!) und 2 Std. am Rückfluß gekocht. Die nun klare Reaktionslösung wird bei 50°/15 mm bis zur Trockne eingengt und der so erhaltene gelbe Rückstand mehrere Stunden am Hochvakuum getrocknet. Wenn nötig, wird das Produkt aus Chloroform/n-Pentan umkristallisiert. Anstelle des zweistündigen Kochens am Rückfluß kann die Reaktionslösung über Nacht bei 40° gerührt werden. Daraufhin wird abfiltriert und aufgearbeitet wie oben beschrieben. Gelbe Kristalle vom Zers.pkt. 222° (Braunfärbung ab 211°). Ausbeute 97%.



Ber.: C 56.54 H 3.98 N 6.76 % Mol-Gew. 827.87

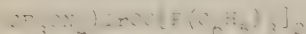
Gef.: C 56.60 H 4.16 N 6.76 % Mol-Gew. 820.0 (in Chloroform)

1.1.2 5Trifluormethyl-tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)

In einer Lösung von 787 mg (1mMol) $N_3IrCO[P(C_6H_5)_3]_2$ in 80 ml Methylenchlorid wird bei Raumtemperatur langsam CF_3CN ¹⁴³⁾ eingeleitet. Um Verluste des Nitrils zu vermeiden, wird auf den Schlenkkolben ein großdimensionierter Intensivkühler mit Aceton-Trockeneis-Kühlung aufgesetzt.

146) P.Pöllmann, Dissertation Technische Hochschule München (1968)

Die Reaktion ist beendet, wenn am Kühler starker Rückfluß auftritt. Weitere Aufarbeitung wie unter (1.1.1). Gelbe Kristalle vom Zers.pkt. 227° (Braunfärbung ab 216°).



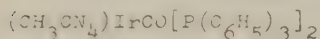
Ber.: C 53.10 H 3.40 N 6.35 % Mol-Gew. 881.85

Gef.: C 53.41 H 3.55 N 6.09 % Mol-Gew. 915.0 (in Chloroform)

1.2 Darstellung über nucleophile Austauschreaktion mit Tetrazolynatrium an Chloro-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)

Chloro-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I)⁹⁴ und das Natriumsalz des betreffenden Tetrazols im Molverhältnis 1:2 werden in THF über Nacht am Rückfluß gekocht.

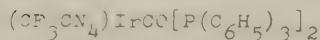
(Beim Einleiten des Lösungsmittels zu dem Feststoffgemisch tritt eine intensiv grüne Farbe auf, die aber beim Kochen am Rückfluß rasch nach gelb umschlägt). Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, wird sie filtriert und das Filtrat bei 40°, 15 mm bis zur Trockne eingengt. Der gelbe Rückstand wird am Ölpumpenvakuum bei 70° getrocknet. Nicht umgesetztes Tetrazolynatrium kann durch Waschen mit Wasser leicht abgetrennt werden, da die Tetrazolyliridiumkomplexe hydrophob sind.



Ber.: C 56.54 H 3.98 N 6.76 % Mol-Gew. 827.87

Gef.: C 57.10 H 4.17 N 6.55 % Mol-Gew. 730.0 (in Chloroform)

Das Molekulargewicht dieses Komplexes wird im Gegensatz zum analogen Cycloaddukt immer zu niedrig gefunden.

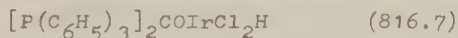


Ber.: C 53.10 H 3.40 N 6.35 % Mol-Gew. 881.85

Gef.: C 53.47 H 3.60 N 6.22 % Mol-Gew. 865.0 (in Chloroform)

2. Umsetzung von Tetrazolyl-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I) mit Chlorwasserstoff

In eine Lösung des Tetrazolylkomplexes in Methylenchlorid wird bei Raumtemperatur trockenes Chlorwasserstoffgas¹⁴⁷⁾ eingeleitet. Die gelbe Lösung wird dabei rasch entfärbt. Durch Zusatz von Äther wird der farblose Hydridokomplex $[P(C_6H_5)_3]_2COIr(III)Cl_2H$ ausgefällt, während das freigesetzte Tetrazol in Lösung verbleibt. Der Hydridokomplex wird abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet.



Ber.: C 54.4 H 3.83 %

Gef.: C 54.7 H 4.09 %

3. Umsetzung von Tetrazolyl- bzw. Azido-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I) mit Methylisonitril

Zu einer Lösung des Iridiumkomplexes in Benzol/Methylenchlorid wird Methylisonitril im Überschuß (6:1) zugesetzt. Es fällt sofort ein dunkelvioletter Niederschlag aus, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und am Hochvakuum getrocknet wird.

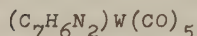
147) G.Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Bd.I, 256, F.Enke Verlag (Stuttgart)

IV. 2H-Benzazol-Carbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O)

1. 2H-Benzazol-pentacarbonylverbindungen

1.1.1 Benzimidazolpentacarbonylwolfram

1.056 g (3mMol) $W(CO)_6$ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 3 mMol CO mit einem Quecksilberhochdruckbrenner bestrahlt. Zur Reaktionslösung werden 3 mMol (354.4mg) Benzimidazol¹⁴⁸⁾ gegeben und 1 Stde. bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Lösung gegen Ende eine hellgelbe Farbe annimmt. Nun wird die Lösung bei 40°/15 mm eingeeengt bis zum Auftreten eines Niederschlags. Durch Zusatz von hochsiedendem Petroläther wird der gelbe Komplex vom Zers.pkt. 152° ausgefällt, abfiltriert, mit wenig kaltem Äther gewaschen und im Hochvakuum bei 40° getrocknet.



Ber.: C 32.61 H 1.36 N 6.34 W 41.61 % Mol-Gew. 441.9

Gef.: C 32.80 H 1.42 N 6.28 W 40.91 % Mol-Gew. 446.0 (in Aceton)

1.1.2 Benzimidazolpentacarbonylchrom

Analog der Darstellung des entsprechenden Wolframkomplexes. Als Fällungsmittel wird an Stelle des hochsiedenden Petroläthers n-Pentan verwendet. Benzimidazolpentacarbonylchrom ist im Gegensatz zum Wolframderivat lichtempfindlich.



Ber.: C 46.46 H 1.93 N 9.03 %

Gef.: C 47.53 H 2.29 N 9.30 %

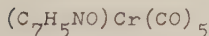
148) Benzimidazol, Benzoxazol und Benzthiazol wurden von der Fa. Schuchardt (München) bezogen.

1.1.3 Benzimidazolpentacarbonylmolybdän

Benzimidazolpentacarbonylmolybdän, das durch direkte photochemische Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und Benzimidazol im Molverhältnis 1:1 in THF zugänglich ist, konnte infolge seiner Labilität nicht mehr analysenrein erhalten werden.

1.2.1 Benzoxazolpentacarbonylchrom

Analog der Darstellung von Benzimidazolpentacarbonylwolfram (1.1.1). Evtl. gebildete Zersetzungsprodukte in der Reaktionslösung können mit n-Pentan ausgefällt werden. Zersetzung der gelben Kristalle ab 130° .

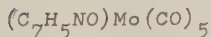


Ber.: C 46.32 H 1.60 N 4.50 % Mol-Gew. 311.13

Gef.: C 46.92 H 2.07 N 4.61 % Mol-Gew. 348.0 (in Benzol)

1.2.2 Benzoxazolpentacarbonylmolybdän

1.31 g (5mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 595 mg (5mMol) Benzoxazol¹⁴⁸ werden in 100 ml THF bestrahlt. Im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Benzthiazol und Benzselenazol werden hierbei 5 mMol CO abgespalten. Das Lösungsmittel wird nun bei $40^\circ/15$ Torr bis auf wenige ml abgezogen; evtl. gebildete Zersetzungsprodukte werden mit n-Pentan gefällt und abfiltriert. Dem Filtrat wird hochsiedender Petroläther zugesetzt, wobei der blaßgelbe Komplex vom Zers.pkt. 114° ausfällt. Nach dem Abfiltrieren wird am Hochvakuum getrocknet.



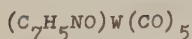
Ber.: C 40.58 H 1.40 N 3.94 % Mol-Gew. 355.07

Gef.: C 41.38 H 1.51 N 4.03 % Mol-Gew. 369.0 (in Benzol)

1.2.3 Benzoxazolpentacarbonylwolfram

Entsprechend der Darstellung von Benzimidazolpentacarbonylwolfram (1.1.1). Zur Fällung des Komplexes wird an Stelle des hochsiedenden Petroläthers n-Pentan verwendet. Der gelbe

Komplex vom Zers.pkt. 139° wird bei 50° am Hochvakuum getrocknet.

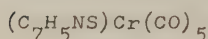


Ber.: C 32.53 H 1.13 N 3.16 W 41.52 % Mol-Gew. 442.98

Gef.: C 32.90 H 1.21 N 3.18 W 39.95 % Mol-Gew. 445.0 (in Benzol)

1.3.1 Benzthiazolpentacarbonylchrom

Aus 3 mMol (660mg) $Cr(CO)_6$ in 100 ml THF wird photochemisch der $Cr(CO)_5$ THF-Komplex erzeugt. Zur Reaktionslösung wird 478 mg (3.5mMol) Benzthiazol¹⁴⁸⁾ gegeben, 1 Stde. gerührt und das Lösungsmittel sodann bei $40^{\circ}/15$ mm weitgehendst abgezogen. Der entstandene Niederschlag wird in hochsiedendem Petroläther suspendiert, abfiltriert und am Hochvakuum bei 60° getrocknet. Gelbe Kristalle vom Zers.pkt. $160-162^{\circ}$.

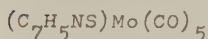


Ber.: C 44.05 H 1.52 N 4.28 % Mol-Gew. 327.19

Gef.: C 43.79 H 1.71 N 4.19 % Mol-Gew. 324.0 (in Benzol)

1.3.2 Benzthiazolpentacarbonylmolybdän

Analog der Darstellung von Benzoxazolpentacarbonylmolybdän (1.2.2). Die Reaktion kommt jedoch hier nach Abspaltung von 3 mMol CO zum Stillstand (vgl. Darstellung von Benzselenazolpentacarbonylmolybdän). Blaßgelbe Verbindung vom Zers.pkt. $144-146^{\circ}$.

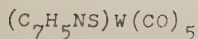


Ber.: C 38.82 H 1.35 N 3.77 % Mol-Gew. 371.18

Gef.: C 38.76 H 1.50 N 3.83 % Mol-Gew. 354.0 (in Benzol)

1.3.3 Benzthiazolpentacarbonylwolfram

Die Darstellung erfolgt nach der indirekten photochemischen Methode wie unter (1.1.1) beschrieben jedoch mit einem geringen Überschuß an Benzthiazol. Gelbe Verbindung vom Zers.pkt. 175° .

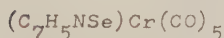


Ber.: C 31.39 H 1.09 N 3.05 W 40.06 % Mol-Gew. 459.04

Gef.: C 31.08 H 1.15 N 3.06 W 40.04 % Mol-Gew. 459.0 (in Benzol)

1.4.1 Benzselenazolpentacarbonylchrom

1.10 g (5mMol) $Cr(CO)_6$ und 910 mg (5mMol) Benzselenazol¹⁴⁹ werden in 100 ml THF bestrahlt. Hierbei werden jedoch nur 4 mMol CO abgespalten. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter (1.1.1) beschrieben. Gelbe Verbindung vom Zers.pkt. 153°.

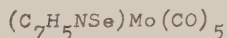


Ber.: C 38.52 H 1.33 N 3.74 % Mol-Gew. 374.00

Gef.: C 38.49 H 1.48 N 3.79 % Mol-Gew. 323.0 (in Aceton)

1.4.2 Benzselenazolpentacarbonylmolybdän

1.31 g (5mMol) $Mo(CO)_6$ und 910 mg (5mMol) Benzselenazol werden in 100 ml THF bestrahlt. Die Reaktion kommt - selbst bei sehr langen Bestrahlungszeiten (20Std.) - nach Abspaltung von 3 mMol CO zum Stillstand. Das Lösungsmittel wird bei 40°/15 mm bis auf wenige ml abgezogen, wobei der gelbe Komplex vom Zers.pkt. 145° ausfällt. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Äther wird die Verbindung am Hochvakuum bei 50° getrocknet.



Ber.: C 34.47 H 1.19 N 3.35 % Mol-Gew. 418.00

Gef.: C 34.44 H 1.27 N 3.47 % Mol-Gew. 382.0 (in Aceton)

1.4.3 Benzselenazolpentacarbonylwolfram

Analog der Darstellung von Benzimidazolpentacarbonylwolfram (1.1.1). Nach Zugabe des Liganden (546mg (3mMol) Benzselenazol) zum $W(CO)_5$ -THF-Komplex wird die Reaktionslösung jedoch 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt.

Gelbe Verbindung vom Zers.pkt. 167° . Nicht umgesetztes Wolfram-hexacarbonyl wird durch Sublimation am Hochvakuum bei 50° entfernt.



Ber.: C 28.48 H 0.99 N 2.76 W 36.35 % Mol-Gew. 505.9

Gef.: C 28.40 H 0.99 N 2.73 W 36.20 % Mol-Gew. 497.0 (in Aceton)

2. Bis(2H-Benzazol)tetracarbonylmolybdänkomplexe

Eine Lösung von Bicycloheptadientetracarbonylmolybdän¹⁵⁰⁾ und dem betreffenden 2H-Benzazol (Molverhältnis 1:3) in THF wird 6 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Die anfänglich gelbe Lösung wird dabei tiefschwarz. Das Lösungsmittel wird nun weitgehend bei $40^{\circ}/15$ mm abgezogen und anschließend der gelbe Komplex mit einem Methylenchlorid/Petroläther-Gemisch gefällt. Nach dem Abfiltrieren wird nochmals mit wenig kaltem Methylenchlorid gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Osmometrische Molekulargewichte konnten von den Bis(benzazol)-Komplexen nicht bestimmt werden, da sie sich in Lösung zersetzen.

$(C_7H_5NO)_2Mo(CO)_4$: Zers.pkt. 132° ; Mol-Gew. 446.25

Ber.: C 48.44 H 2.24 N 6.27 Mo 21.50 %

Gef.: C 48.48 H 2.42 N 6.23 Mo 22.15 %

$(C_7H_5NS)_2Mo(CO)_4$: Zers.pkt. 163° ; Mol-Gew. 478.41

Ber.: C 45.18 H 2.09 N 5.85 Mo 20.06 %

Gef.: C 45.34 H 2.20 N 5.71 Mo 20.39 %

$(C_7H_5NSe)_2Mo(CO)_4$: Zers.pkt. 141° ; Mol-Gew. 572.07

Ber.: C 37.78 H 1.75 N 4.89 Mo 16.77 %

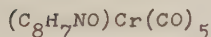
Gef.: C 37.93 H 1.68 N 5.19 Mo 15.59 %

150) R.B.King, Organometallic Syntheses, p.124; Academic Press (New York)

V. 2Methyl-Benzazol-Pentacarbonylkomplexe von Chrom(O), Molybdän(O)
und Wolfram(O)

1.1 2Methyl-Benzoxazolpentacarbonylchrom

1.1 g (5mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 665 mg (5mmol) 2Methyl-Benzoxazol¹⁵¹⁾ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mmol CO bestrahlt. Das Lösungsmittel wird sodann bei $40^\circ/15$ Torr bis zur Trockene abgezogen. Der gelbe Rückstand wird in n-Pentan suspendiert, abfiltriert und am Hochvakuum getrocknet. Die gelben Kristalle zersetzen sich ab 108° (Braunfärbung).

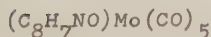


Ber.: C 48.02 H 2.17 N 4.31 % Mol-Gew. 325.21

Gef.: C 48.52 H 2.28 N 4.20 % Mol-Gew. 306.0 (in Chloroform)

1.2 2Methyl-Benzoxazolpentacarbonylmolybdän

Analog der Darstellung der entsprechenden Chromverbindung (1.1) jedoch mit einem geringen Überschuß an Ligand. Blaßgelbe Kristalle vom Zers.pkt. $110-111^\circ$.



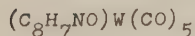
Ber.: C 42.30 H 1.91 N 3.79 % Mol-Gew. 369.15.

Gef.: C 41.17 H 1.80 N 3.73 % Mol-Gew. 321.0 (in Chloroform)

¹⁵¹⁾ 2Methyl-Benzoxazol, 2Methyl-Benzthiazol und 2Methyl-Benzselenazol wurden von der Fa. Schuchardt (München) bezogen.

3 2Methyl-Benzoxazolpentacarbonylwolfram

Analog (1.1). Es erfolgt relativ rasche, quantitative Umsetzung (ca. 1 1/4 Stdn.). Gelbe Kristalle vom Zers.pkt. 133-134°.

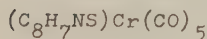


Ber.: C 34.16 H 1.54 N 3.07 W 40.24 % Mol-Gew. 457.0

Gef.: C 33.92 H 1.50 N 3.06 W 40.13 % Mol-Gew. 445.0 (in Chloroform)

2Methyl-Benzthiazolpentacarbonylchrom

1.1 g (5mMol) $Cr(CO)_6$ und 746 mg (5mMol) 2Methyl-Benzthiazol¹⁵¹⁾ werden in 100 ml THF bestrahlt. Die Reaktion kommt nach Abspaltung von 3 mMol CO zum Stillstand (vgl. Darstellung von 2Methyl-Benzselenazolpentacarbonylchrom). Der gelbe Komplex (Zersetzung ab 115°), der beim Einengen des Lösungsmittels ausfällt, wird abfiltriert und 12 Stdn. bei 35° am Hochvakuum getrocknet.

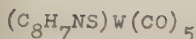


Ber.: C 45.76 H 2.07 N 4.11 % Mol-Gew. 341.28

Gef.: C 45.37 H 2.12 N 4.04 % Mol-Gew. 291.0 (in Chloroform)

2Methyl-Benzthiazolpentacarbonylwolfram

Analog (2.1). Es erfolgt jedoch quantitative Umsetzung. Beim Einengen der Reaktionslösung fällt der gelbe Komplex vom Zers.pkt. 154° analysenrein aus.

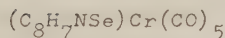


Ber.: C 33.00 H 1.49 N 2.96 W 38.88 % Mol-Gew. 473.13

Gef.: C 33.10 H 1.45 N 2.89 W 38.74 % Mol-Gew. 433.0 (in
Chloroform)

3.1 2Methyl-Benzselenazolpentacarbonylchrom

Analog (2.1). Auch hier kommt die Reaktion nach Abspaltung von 3 mMol CO zum Stillstand. Die Verbindung wird 48 Stdn. am Hochvakuum unter Ausschluß von Licht getrocknet. Zersetzung ab 110° .

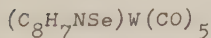


Ber.: C 40.23 H 1.82 N 3.61 % Mol-Gew. 388.17

Gef.: C 40.74 H 2.07 N 3.78 % Mol-Gew. 369.0 (in Chloroform)

3.2 2Methyl-Benzselenazolpentacarbonylwolfram

1.75 g (5mMol) $W(CO)_6$ und 981 mg (5mMol) 2Methyl-Benzselenazol¹⁵¹⁾ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt. Die hellgelbe Lösung wird dann bei $40^{\circ}/15$ Torr weitgehend eingeeengt. Durch Zusatz von hochsiedendem Petroläther werden die gelben Kristalle vom Zers.pkt. 168° ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren wird die Verbindung bei 50° am Hochvakuum getrocknet.



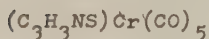
Ber.: C 30.03 H 1.36 N 2.69 W 35.37 % Mol-Gew. 520.0

Gef.: C 29.94 H 1.35 N 2.64 W 34.76 % Mol-Gew. 494.0 (in
Chloroform)

VI. Isothiazol- und Benzisoxazol-Pentacarbonylkomplexe von Chrom(O),
Molybdän(O) und Wolfram(O)

1.1 Isothiazolpentacarbonylchrom

1.10 g (5mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt. Zur Reaktionslösung werden 5 mMol (425mg) Isothiazol¹⁵²⁾ gegeben und zwei Stdn. bei Raumtemperatur gerührt. Nun wird die Lösung bei $40^\circ/15$ Torr eingengt bis zum Auftreten eines Niederschlags. Die gelben Kristalle vom Zers.pkt. $85-86^\circ$ werden abfiltriert und am Hochvakuum bei 35° ca. 5 Stdn. getrocknet.

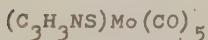


Ber.: C 34.66 H 1.09 N 5.05 % Mol-Gew. 277.19

Gef.: C 34.89 H 1.07 N 4.82 % Mol-Gew. 277.0 (in Chloroform)

1.2 Isothiazolpentacarbonylmolybdän

1.31 g (5mMol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und 425 mg (5mMol) Isothiazol werden in 100 ml THF bestrahlt. Nach beendeter CO-Abspaltung wird das Lösungsmittel bei $40^\circ/15$ Torr abgezogen und der ockerfarbene Komplex 8 Stdn. am Hochvakuum bei 35° getrocknet. Zersetzung ab 74° .



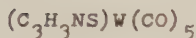
Ber.: C 29.92 H 0.94 N 4.36 % Mol-Gew. 321.13

Gef.: C 29.96 H 1.14 N 4.14 % Mol-Gew. 344.0 (in Chloroform)

152) F.Wille, L.Capeller und A.Steiner, Angew.Chem., 74(1962)467

1.3 Isothiazolpentacarbonylwolfram

Analog (1.1). Die gelben Kristalle vom Zers.pkt. 90-91° werden 5 Stdn. am Hochvakuum getrocknet.



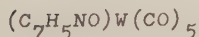
Ber.: C 23.49 H 0.74 N 3.43 W 44.96 % Mol-Gew. 409.0

Gef.: C 23.30 H 0.73 N 3.30 W 45.44 % Mol-Gew. 393.0 (in
Chloroform)

2. 1.2-Benzisoxazolpentacarbonylwolfram

1.75 g (5mMol) $W(CO)_6$ werden in 100 ml THF bis zur Abspaltung von 5 mMol CO bestrahlt. Nach Zugabe von 595 mg (5mMol)

1.2-Benzisoxazol¹⁰⁶⁾ zur Reaktionslösung wird diese 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Die Farbe der Lösung wechselt dabei von gelb nach dunkelbraun. Nun wird das Lösungsmittel bei 40°/15 Torr bis zur Trockne abgezogen, Äther zugesetzt und von dunkelbraunen Zersetzungsprodukten abfiltriert. Das Filtrat wird eingeeengt bis zum Auftreten eines gelben Niederschlags. Die Verbindung wird abfiltriert und 12 Stdn. am Hochvakuum unter Lichtausschluß getrocknet. Kein scharfes Zersetzungsintervall.



Ber.: C 32.53 H 1.14 N 3.16 W 41.51 % Mol-Gew. 443.0

Gef.: C 32.82 H 1.41 N 3.25 W 41.63 % Mol-Gew. 426.0

D. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird über das σ -Donor-Verhalten von aromatischen Fünfringheterocyclen gegenüber Metallen in niedrigen Oxydationsstufen (0,+1) berichtet.

IR-spektroskopische Untersuchungen an den Wolframpentacarbonylkomplexen von Pyrrol, 2.5-Dimethylpyrrol, Pyrazol, Imidazol, Benzimidazol, 1.2.4-Triazol, Tetrazol und 5-Phenyltetrazol (Chromverbindung) zeigen, daß Imidazol der stärkste σ -Donor in der Reihe der aromatischen, fünfgliedrigen Stickstoffheterocyclen ist entsprechend der Abstufung der Basizität dieser Liganden. Ferner werden die ^1H -NMR-Spektren von freiem und komplexgebundenem Imidazol bzw. Pyrazol diskutiert.

Pyrazolyll- und Imidazolylnatrium reagieren mit den Hexacarbonylen von Molybdän und Wolfram unter Bildung von Tetracarbonylmetallaten(0) $[\text{M}(\text{CO})_4\text{L}]_2^{2-}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}=\text{Pyrazolyll}$ bzw. Imidazolyll). Leitfähigkeitsmessungen an den Pyrazolyllkomplexen sprechen für einen dimeren Bau dieser Anionen mit Pyrazolyllbrücken.

5-substituierte Tetrazolyllanionen treten dagegen als einzähnige Liganden auf; sie setzen sich mit den Metallhexacarbonylen thermisch zu Pentacarbonylmetallaten(0) $[\text{M}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L}=\text{Tetrazolyll}$) um. Der Tetrazolylligand kann durch Umsetzung mit organischen Alkylierungsmitteln (CH_3J ; $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$) wieder abgespalten werden wie am Beispiel von Tetraphenylarsonium-5trifluormethyl-tetrazolyll-pentacarbonylmolybdat(0) gezeigt wird. Tetraphenylarsonium-5trifluormethyl-tetrazolyll-pentacarbonylwolframat(0) ist auch durch Cycloaddition von Trifluoracetonitril an Tetraphenylarsonium-azido-pentacarbonylwolframat(0) zugänglich.

Unter sehr milden Bedingungen verläuft auch die Cycloaddition von Trifluoracetonitril und Acetonitril an die komplexgebundene Azidgruppe in Azido-bis(triphenylphosphin)-carbonyl-iridium(I) zu den entsprechenden Tetrazolyalkomplexen. Hingegen substituiert Methylisonitril sämtliche Liganden im azidanalogen Vaskakomplex unter Bildung des tief blau gefärbten $[\text{Ir}(\text{CNCH}_3)_4]^+$ -Kations. Die Iridium-Stickstoff-Bindung in den Tetrazolyalkomplexen kann durch Einwirkung von Chlorwasserstoff gespalten werden. Neben dem freigesetzten Tetrazol erhält man dabei den Hydridokomplex $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{COIr(III)Cl}_2\text{H}$.

Eingehend untersucht wurde das komplexchemische Verhalten der ambivalenten Benzazole (Benzimidazol, Benzoxazol, Benzthiazol und Benzselenazol) gegenüber Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl. ^{14}N -Kernresonanzmessungen zufolge sind in diesen 2H-Benzazol-pentacarbonylkomplexen von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O) die Heterocyklen stets über den Stickstoff an das Metall koordiniert. ^1H -NMR- und IR-Spektren sowie Dipolmomentbestimmungen dieser Verbindungen werden diskutiert.

In 2Methyl-Benzoxazol-pentacarbonylkomplexen von Chrom(O), Molybdän(O) und Wolfram(O) sowie in Isothiazol-pentacarbonylkomplexen von Chrom(O) und Wolfram(O) liegt nach ^{14}N -NMR-Messungen ebenfalls Metall-Stickstoff-Bindung vor.

Hingegen sind beim Isothiazolpentacarbonylmolybdän, den 2Methyl-Benzthiazol-pentacarbonylkomplexen von Chrom(O), Wolfram(O) und 2Methyl-Benzselenazol-pentacarbonylwolfram in Lösung bindungsisomere Komplexe mit Metall-Stickstoff- bzw. Metall-Chalkogen-Bindung zu beobachten. Die Ergebnisse der ^{14}N -Kernresonanzmessungen werden durch ^1H -NMR-Spektren gestützt.

Im 2Methyl-Benzselenazol-pentacarbonylchrom und im 1.2-Benzisoxazol-pentacarbonylwolfram wird in Lösung nur Metall-Chalkogen-Bindung beobachtet.

LEBENS LAUF

Am 29. September 1944 wurde ich als Sohn des Verwaltungsangestellten Johann Christian Weis und seiner Ehefrau Anna, geb. Göller in Murnau geboren. Im gleichen Jahr fiel mein Vater in Rußland.

Von 1950 bis 1955 besuchte ich die Volksschule an der Gabelsbergerstr. in München und im Anschluß daran das Wittelsbacher Gymnasium, wo ich im Juli 1964 die Reifeprüfung ablegte.

Seit dem Wintersemester 1964/65 studiere ich in München an der Ludwig-Maximilians-Universität Chemie. Dort legte ich im April 1967 die Diplomvor-, im April 1969 die Diplomhauptprüfung ab.

Seit Mai 1969 arbeite ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W.Beck in dessen Arbeitskreis am Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

